Abegg's Handbuch der

Anorganischen Chemie IV. 2.

Handbuch

der

Anorganischen Chemie

in vier Bänden.

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. **E. Abel**, Wien; Prof. Dr. **F. B. Ahrens**†; Prof. Dr. **E. Baur**, Zürich; (Prof. Dr. **G. Bodländer**†); Prof. Dr. **J. v. Braun**, Breslau; Prof. Dr. **B. Brauner**, Prag; Dr. **O. Brill**, Wien; Dr. **J. F. Brislee**, Liverpool; Dr. **A. Chilesotti**, Brescia; Prof. Dr. **E. Cohen**, Utrecht; Dr. **H. M. Dawson**, Leeds; Prof. Dr. **F. G. Donnan**, London; Prof. Dr. **K. Drucker**, Leipzig; Priv.-Doz. Dr. **H. Großmann**, Berlin; Dr. **F. Halla**, Wien; Prof. Dr. **W. Herz**, Breslau; Prof. Dr. **W. Hinrichsen**, Berlin; Dr. **R. Jacoby**, Berlin; Prof. Dr. **I. Koppel**, Berlin; Prof. Dr. **A. Kötz**, Göttingen; Prof. Dr. **H. Ley**, Münster; Prof. Dr. **A. Lottermoser**, Dresden; Prof. Dr. **W. Marckwald**, Berlin; Prof. Dr. **Julius Meyer**, Breslau; Prof. Dr. **R. J. Meyer**, Berlin; Prof. Dr. **A. Miolati**, Turin; Dr. **M. Mugdan**, Nürnberg; Prof. Dr. **W. Palmaer**, Stockholm; Dr. **H. Pick**, Berlin; Prof. Dr. **P. Rohland**, Stuttgart; Prof. Dr. **A. Rosenheim**, Berlin; Dr. **G. Rudorf**, London; Priv.-Doz. Dr. **F. Ruß**, Wien; Prof. Dr. **A. Sachs**, Breslau; Prof. Dr. **O. Sackur**, Breslau; Dr. **R. Schaller**, Jena; Prof. Dr. **R. Schenck**, Breslau; Prof. **F. Wald**, Prag; Prof. Dr. **P. Walden**, Riga; Prof. Dr. **J. Walker**, Edinburgh; Priv.-Doz. Dr. **F. Weigert**, Berlin; Dr. **H. Wohlwill**, Hamburg

herausgegeben von

Dr. R. Abegg† und **Dr. Fr. Auerbach**

weiland Professor an der Universität und der Technischen Hochschule zu Breslau

Kaiserlicher Regierungsrat, Mitglied des Kaiserlichen Gesundheitsamts

---

Vierter Band
Zweite Abteilung

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1913.

Die

Elemente der siebenten Gruppe

des periodischen Systems

Aus Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie

Vierter Band

Zweite Abteilung

Herausgegeben von

Dr. Fr. Auerbach

Kaiserlicher Regierungsrat, Mitglied des Kaiserlichen Gesundheitsamts

Mit 36 Figuren

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1913.



Vorwort zur 7. Gruppe, Band IV, 2.

Wenige Monate nach dem Erscheinen des vorigen Bandes dieses Handbuchs ist sein Begründer, Richard Abegg, durch einen Unglücksfall der Wissenschaft entrissen worden. Dem Unterzeichneten erwuchs daraus die Pflicht, das Werk, das dem Verstorbenen so besonders am Herzen gelegen hatte, in seinem Sinne allein weiterzuführen. Dabei steht ihm Herr Dr. Pick, der bereits Abegg bei der Redaktion der meisten früheren Bände unterstützt hatte, verständnisvoll und hingebend zur Seite.

Dem Bestreben, die Vollendung nach Möglichkeit zu beschleunigen, war durch die Eigenart dieses Werkes eine Grenze gesetzt. Galt es doch nicht, einen gegebenen Stoff ausschließlich sammelnd wiederzugeben, sondern in kritischer Durchdringung vom Standpunkte der neueren Anschauungen neben der zusammenfassenden auch wesentlich schöpferische Arbeit zu leisten. Gerade die im vorliegenden Bande behandelten Halogene boten hierfür ein reiches Feld; trotz der verhältnismäßig kleinen Zahl von einzelnen Stoffen war hier ein großes Tatsachenmaterial unter einheitlichen Gesichtspunkten in wohl ganz neuartiger Form darzustellen. An der Ausgestaltung von Inhalt und Form in dem bezeichneten Sinne war neben den Autoren auch die Redaktion zu ihrem Teile mitzuwirken bemüht, was naturgemäß zu Verzögerungen Anlaß gab.

Eine ungewöhnlich reiche Mannigfaltigkeit von Verbindungen war anderseits in dem Abschnitt Mangan zu behandeln. Auf Wunsch des Autors sind bei Mangan — abweichend von den übrigen Metallen — auch die Legierungen mit in diesen Band aufgenommen worden, da sich eine Abgrenzung der ausgeprägten Verbindungen des Mangans mit Metallen oder Metalloiden von den Legierungen schwer treffen ließ.

Berlin-Halensee, im Juni 1913.

Fr. Auerbach.

Inhalt.

Seite

Übersicht über die Elemente der 7. Gruppe.

F, Cl, Br, J; Mn.

Die siebente Gruppe bildet das Gegenstück zur ersten Gruppe des periodischen Systems. Hier wie dort sind je zwei unter sich sehr verschiedenartige Untergruppen vereinigt. Während die 1. Gruppe neben den unedelsten, den Alkalimetallen, auch die edelsten Metalle umfaßt, steht in der 7. Gruppe neben den stärksten Anionenbildnern, den Halogenen, ein verhältnismäßig unedles Metall, das Mangan. Drückt man den elektrochemischen Charakter der einzelnen Elemente zahlenmäßig durch die Normalpotentiale aus, die allerdings zum Teil nur schätzungsweise bekannt sind, so ergibt sich folgendes Bild:

	F	Cl	Br	J	Mn
$_0\varepsilon_h =$	+ 1,9	+ 1,35	+ 1,08	+ 0,54	— 1,0 Volt

Die Differenz zwischen den äußersten Normalpotentialen der beiden Untergruppen beträgt etwa 3 Volt und würde vielleicht noch wesentlich größer sein, wenn in der Untergruppe des Mangans die höheren Glieder bekannt wären.

Dieses gegensätzliche Verhalten der beiden Untergruppen entspricht der eigenartigen Abstufung der Polarität im periodischen System, wie sie in der Gruppenübersicht zur 4. Gruppe (Band III, 2, S. 2) dargelegt und durch ein graphisches Schema veranschaulicht worden ist.

Betrachten wir zunächst die Hauptgruppe der Halogene, so finden wir eine der geschlossensten Familien des ganzen Systems. Während Fluor, wie allgemein die ersten Glieder der Gruppen, noch einige Besonderheiten aufweist und somit ein „typisches" Element im Sinne Mendelejews darstellt, zeigen besonders Cl, Br und J durch die Analogie und regelmäßige Abstufung fast aller physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente selbst und ihrer Verbindungen ihre Zusammengehörigkeit oder „Verwandtschaft". Dies näher auszuführen würde bei der Fülle der hierher gehörigen Tatsachen zu weit führen. Dabei ist die allmähliche Abnahme des elektronegativen, metalloiden Charakters vom Fluor zum Jod unverkennbar. Als Maß dafür kann man z. B. in Übereinstimmung mit den Normalpotentialen die Festigkeit der Wasserstoffverbindungen ansehen, die bei FH unübertroffen ist, während die thermische Dissoziation von HCl-Gas gerade merklich, von HBr schon wesentlich ist und von HJ bei Atmosphärendruck und 300° C bereits 18 Proz. beträgt.

In elementarem Zustande nähert sich das Jod, obwohl ein Nichtmetall, bereits etwas den Metallen, z. B. durch seinen ausgesprochenen Metallglanz.

Besonders kennzeichnend ist auch, daß, während Fluor das elektronegativste elementare Anion bildet, Jod außer als Anion unter günstigen Umständen auch als Kation auftreten kann. Das Jod nähert sich hierin seinem Reihennachbar in der 6. Gruppe, dem Tellur, von dem ebenfalls positive und negative Ionen bekannt sind. Es existieren ferner Verbindungen, die sich ungezwungen nur als Sauerstoffsalze eines positiven Jods oder als Verbindungen z. B. des Säureanhydrids SO_3 mit den positiveren Oxyden J_2O_3, J_2O_4 und J_2O_5 deuten lassen, allerdings gegen Wasser nicht beständig sind.

Weniger übersichtlich als das Verhalten der Halogene gegen Wasserstoff, ist das gegen Sauerstoff. Dieser steht in seiner Polarität offenbar dem F, Cl und Br nahe; eine genauere Einreihung des Sauerstoffs auf Grund spezieller Tatsachen ist schwierig, da erstens sein Normalpotential in wäßriger Lösung wegen der Ungewißheit über die Konzentration der O''-Ionen nicht bekannt ist, zweitens die aus den Dissoziationsverhältnissen von Verbindungen gezogenen Schlüsse keinen unmittelbaren Vergleich des zweiwertigen Sauerstoffs mit den einwertigen Halogenen erlauben und drittens die gegenseitige Stellung der genannten Elemente in der elektrochemischen Spannungsreihe gerade wegen ihrer Nachbarschaft sich mit der Temperatur in noch nicht näher bekannter Weise verschieben wird. Daß binäre Sauerstoffverbindungen von F und Br nicht mit Sicherheit bekannt sind, solche von Cl nur als endotherme explosive Stoffe existieren, während Jod verhältnismäßig beständige Oxyde bildet, zeigt jedenfalls wieder den wesentlich positiveren Charakter des Jods.

Indessen sprechen allgemeine Betrachtungen dafür, daß der Sauerstoff in seiner Polarität zwischen F und Cl, und zwar nahe dem Cl, einzureihen ist. Denn da die erste Reihe des periodischen Systems von dem stark positiven Li zu dem stark negativen F abfällt, so muß das letzte Glied, F, negativer als das vorletzte, O, sein. Anderseits scheint die Abnahme des negativen Charakters vom F zum Cl größer als die vom F zum O, also das Chlor positiver als der Sauerstoff zu sein, so daß in den Oxyden des Chlors Cl die positive, O die negative Polarität besitzt. Hierfür spricht auch die unverkennbare Analogie der Sauerstoffsäuren $HCl^{V}O_3$ mit $HN^{V}O_3$, sowie $HCl^{VII}O_4$ mit $HMn^{VII}O_4$. Bei der Oxydationswirkung dieser Säuren sind es in allen Fällen die positiven Ladungen der Elemente Cl, N, Mn, die auf die Reduktionsmittel, z. B. auf Metallionen ($Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$) übertragen werden.

Hydroxyl- und andere Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindungen sind von Cl, Br und J bekannt. Sie tragen im allgemeinen den Charakter von Sauerstoffsäuren; nur JOH ist, entsprechend den positiveren Eigenschaften von J, eher als Base $J^{\cdot}OH'$ denn als Säure $JO'H^{\cdot}$ anzusprechen. Durch die Anlagerung weiterer Sauerstoffatome wird der negative Charakter der Halogene so weit verstärkt, daß die sauerstoffreichsten Komplexe wie ClO_4' zu den stärksten überhaupt bekannten Anionen gehören.

Solche Oxyde, Hydroxyde und Sauerstoffsäuren kann das Fluor nicht bilden, da es negativer ist als der Sauerstoff. Es könnte höchstens ein Sauerstofffluorid $(O+)\ (F-)_x$ existieren, und in der Tat scheint sich eine derartige Verbindung unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung zu bilden, aber sofort unter Explosion wieder zu zersetzen.

Die Sonderstellung des Fluors entspricht seiner extremen Lage im peri-

odischen System. Seine Eigenschaften lassen sich in vieler Beziehung aus dem Zusammenwirken der starken negativen Elektroaffinität mit einer außerordentlich starken Atomaffinität deuten. In dieser letzteren (wie in mancher anderen) Hinsicht ähnelt es seinem linken Nachbar im System, dem Sauerstoff. Gleich diesem verbindet es sich unmittelbar, und zwar in der Regel äußerst energisch, mit fast allen übrigen Elementen. Eine Ausnahme bilden bei F nur der Sauerstoff selbst, Chlor, Stickstoff und die Edelgase. Vergleicht man hiermit das gänzlich indifferente Neon und das polar entgegengesetzte Natrium, so wird der ungeheure Abfall beim Übergang von der 7. über die 8. in die 1. Gruppe des Systems besonders deutlich.

Aus einem Widerstreit der beiden beim Fluor besonders starken Kräfte, Elektroaffinität und Atomaffinität, läßt es sich vielleicht auch deuten, daß viele Fluoride, voran FH, in wäßriger Lösung unerwartet geringe Dissoziationstendenz zeigen. Erst durch Anlagerung weiterer Fluoratome entstehen Komplexe von größerem Ionisierungsbestreben, wie HF_2', SiF_6'', BF_4' usw., auch dies wieder in voller Analogie mit dem Sauerstoff, wo die Oxyde, z. B. SO_3, im allgemeinen keinen Elektrolytcharakter haben und erst nach Anlagerung weiterer Sauerstoffatome starke Ionen wie SO_4'' bilden.

Die Analogie dieser fluorhaltigen Komplexe mit den sauerstoffhaltigen ist sehr weitgehend, und zwar wird im allgemeinen 1 O durch F_2 vertreten:



$$SiO_3'' - SiF_6'', \quad BO_2' - BF_4'.$$

Auffallend war die von Marignac beobachtete Vertretung eines Atoms F durch ein Atom O in der Reihe isomorpher Verbindungen:



$$TiF_6K_2 - NbOF_5K_2 - MoO_2F_4K_2 - MnO_3F_3K_2 - OsO_4F_2K_2$$

(von der allerdings die beiden letzten Verbindungen nicht ganz sichergestellt sind); dies erklärt sich indessen einfach durch die regelmäßig zunehmende Wertigkeit der positiven Hauptelemente Ti^{IV}, Nb^{V}, Mo^{VI}, Mn^{VII}, Os^{VIII}.

Das nicht so stark negative Chlor kann mit den schwächer positiven Elementen wie B und Si keine den Fluorverbindungen entsprechenden Komplexe bilden: die Neutralteile BCl_3 und $SiCl_4$ werden durch Wasser sofort und vollständig ohne Bildung komplexer Säuren hydrolysiert. Mit den Metallen bildet Cl ähnliche Komplexe wie das Fluor, wenn auch im allgemeinen von weniger festem Zusammenhalt, z. B. $SnCl_6''$ gegenüber SnF_6''. In manchen Fällen hängt allerdings die Beständigkeit des Komplexes von der Natur des anderen Partners ab (PtF_6'' ist, wenn überhaupt existenzfähig, viel unbeständiger als $PtCl_6''$). Bemerkenswert ist auch, daß die Cl-Komplexe immer nur zweiwertige Anionen und Salze, also Metaverbindungen, bilden, z. B. K_2SnCl_6 und K_2PbCl_6 entsprechend K_2SnO_3 und K_2PbO_3, das Fluor aber mit denselben Elementen vierwertige Anionen, Orthoverbindungen, wie K_3HF_8Sn und K_3HF_8Pb (denen als entsprechende Sauerstoffverbindungen nur die Mennige $Pb^{II}_2O_4Pb^{IV}$ und das Calciumorthoplumbat $Ca_2O_4Pb^{IV}$ an die Seite zu stellen sind).

Die Valenz der Halogene ist von der Natur der anderen Partner abhängig. Dem Wasserstoff und den Metallen gegenüber verhalten sie sich ausgesprochen einwertig, dem Sauerstoff gegenüber ist die Wertigkeit wechselnd mit einer maximalen Sättigungsstufe 7. Diese Eigentümlichkeit ist bereits bei der Aufstellung des periodischen Systems berücksichtigt worden, indem Mendelejew die 7. Gruppe durch die Formeln der Wasserstoffverbindungen RH und der höchsten salzbildenden Oxyde R_2O_7 kennzeichnete; sie war aber auch das auffallendste Beispiel für die von Brauner und später in speziellerer

Form von Abegg entwickelten Vorstellungen von den jedem Elemente in bestimmter Zahl zukommenden und sich stets zu 8 ergänzenden positiven und negativen Valenzen. Danach haben die Halogene eine negative Normalvalenz und 7 positive Kontravalenzen. Unabhängig davon, wie sich diese Anschauungen in der Folge bewähren werden, wird doch keine künftige Valenztheorie an der eigenartigen Erscheinung der Ergänzung zu 8 vorübergehen können. Beim Fluor allerdings müssen die zu erwartenden 7 positiven Valenzen latent bleiben, weil sie sich nur gegenüber einem noch negativeren Element oder Radikal betätigen könnten, und ein solches ist nicht bekannt!

Den Halogenen steht als einziges Element der anderen Untergruppe das Mangan gegenüber. Seine höheren Homologen, die zwischen Mo und Ru und zwischen W und Os zu suchen wären, sind nicht bekannt. (Die Existenz des im Thorianit gefundenen „Nipponiums" ist noch sehr unsicher.) Da das Mangan nahe der Mitte einer „großen Periode" liegt, so sind Analogien mit den an den Enden der kleinen und großen Perioden stehenden Halogenen nur in beschränktem Umfange zu erwarten, etwa wie zwischen Cr und S, Cu und K usw. Seine Ähnlichkeit mit den Halogenen beschränkt sich auf die höchste Oxydationsstufe, in der das Mn 7 positive Valenzen betätigt und durch Anlagerung von Sauerstoffatomen ein starkes Anion MnO_4' bildet. In der Tat sind die Permanganate $RMnO_4$ den Perchloraten $RClO_4$ nicht nur isomorph und in den Löslichkeitsverhältnissen vergleichbar, sondern auch in ihrer Eigenschaft als starke Oxydationsmittel ganz entsprechend.

Im übrigen aber ist das Mangan viel mehr seinen horizontalen Nachbarn an die Seite zu stellen, wie ja allgemein in der Mitte der großen Perioden eine viel allmählichere Abstufung der Eigenschaften sich zeigt als an den Enden. So reiht sich Mn als unedles Metall zwischen Cr und Fe ein, mit denen es auch in zahlreichen anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften, besonders auch in dem Nebeneinanderbestehen mehrerer Wertigkeitsstufen und in deren gegenseitigem Verhältnis übereinstimmt.

Fr. Auerbach und B. Brauner.

Fluor. F.

Atomgewicht des Fluors, F = 19,02 (O = 16).

a) Wahl des Atomgewichts.

Die Zusammensetzung bzw. die Sättigungskapazität der „Flußspatsäure“ oder Flußsäure wurde bereits von Wenzel, Richter, Klaproth, Dalton, Thomson und Davy ermittelt. Aus ihren Versuchen war ebensowenig wie aus den Versuchen von Gay-Lussac und Thénard mit Sicherheit hervorgegangen, was man als das Radikal der Flußsäure anzunehmen habe. Berzelius hielt die Flußsäure für eine Verbindung des hypothetischen Elementes „Fluoricum“ mit Sauerstoff. Als Atomgewicht des „Fluoricums“ nahm er im Jahre 1813 die Zahl R = 60 (O = 100) gleich 9,6 (O = 16) und im Jahre 1818 R = 75,0 (O = 100) gleich 12,0 (O = 16) an. Den Flußspat betrachtete er als eine Verbindung des positiven Calciumoxyds mit dem negativen Oxyd des „Fluoricums“ R und nahm in dem letzteren Oxyd — als den einfachsten Fall — ebenso viele Sauerstoffatome an, wie im Calciumoxyd, also RO_2. Alles dies wird verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß Berzelius in dieser Zeit die Zusammensetzung des Kalkes durch die Formel CaO_2 ($Ca = 2 \times 40$) ausdrückte (siehe dieses Handbuch II, 2, S. 80 und 174 und besonders II, 1, S. 204), wie die folgende Veranschaulichung zeigt:

	Kalk			Flußsäure	
Flußsaurer Kalk:	Ca	O_2	+	R	O_2
Atomgewichte:	80	32		12	32
	$2 \times 40 = 2\,Ca$	$76 = 4 \times 19 = 4\,F.$			

Aus diesen Verhältnissen geht auch klar hervor, wie man aus dem Atomgewicht des „Fluoricums“ dasjenige des Fluors und umgekehrt ableiten kann. Es entspricht demnach unserem Fluor die Atomgruppe RO_4 dividiert durch 4. (Siehe auch das Verhältnis des „Chloricums“ zum Chlor beim letzteren.)

Als Davy 1810 seine chloristische Theorie aufgestellt hatte, nach der er die Salzsäure als eine sauerstofffreie Verbindung des Elementes Chlor mit Wasserstoff betrachtete, dehnte Ampère noch 1810 diese Theorie auch auf die Flußsäure aus. Davy billigte diese Theorie und Ampère sprach sie 1816 öffentlich aus, wobei er darauf hinwies, daß bei dem Versuche einer natürlichen Klassifikation der Elemente das Fluor neben das Chlor und Jod zu stellen sei.

Die später erfolgte allgemeine Annahme der elementaren Natur des Chlors wurde auf das allerdings erst 1886 isolierte Fluor ausgedehnt.

Für das Fluor wurden die folgenden Werte als Atomgewicht, Äquivalent, Verbindungsgewicht usw. angenommen: Meinecke, 1817, F = 18, Bischof, 1819, Fluoricum = 3,0, Gmelin, 1826, F = 18,60, Thénard, 1826 und Berzelius, 1827, F = 18,73, Meißner, 1834, Fc = 2,71, Kühn, 1837, F = 37,28, Cauchy, 1838, F = 18,7; also im allgemeinen wurde für das Äquivalent ein dem Atomgewicht gleicher Wert von der Größenordnung 19 angenommen und in der Äquivalentsprache wurde geschrieben KF, CaF, BF_3, CF_2, Fe_2F_3 usw.

Wir nehmen die Zahl F = 19 als Atomgewicht des Fluors aus den folgenden Gründen an.

1. Mit dem Gesetz von Avogadro befindet sich diese Zahl im Einklange, denn sie stellt die kleinste Menge (in g) Fluor dar, welche sich im Normaldoppelvolumen (22,4 l) der Gase und Dämpfe der anorganischen und organischen Fluoride befindet. Das freie Fluor bildet eine zweiatomige Molekel. Das Verhalten des Fluors als eines einwertigen Anions und als eines Bestandteiles verschiedener komplexer Anionen und das physikalisch-chemische Verhalten seiner Verbindungen beweist, daß sich das Atomgewicht des Fluors im Einklange mit der van't Hoffschen Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf Lösungen befindet.

2. Was die Beziehung des Fluors zur Regel von Dulong und Petit anbelangt, so kann man nur darauf hinweisen, daß man durch Abzug der Atomwärme des Calciums von der Molekularwärme des Fluorcalciums für die Atomwärme des Fluors einen 4,9—5,2 betragenden Wert erhält, was mit der bekannten Regel übereinstimmt, daß eine Reihe von Elementen mit kleinem Atomgewicht eine kleinere Atomwärme als 6,3 besitzen.

3. Was die Lehre vom Isomorphismus anbelangt, so zeigt das „typische" Element Fluor gleich anderen typischen Elementen keinen Isomorphismus mit den derselben natürlichen Gruppe angehörenden übrigen Halogenen, sofern es sich um einfachere Verbindungen handelt, was auch damit zusammenhängt, daß die Fluoride ein von den übrigen Haloiden verschiedenes Molekularvolum besitzen. Dagegen findet in komplizierteren Verbindungen, wie z. B. $MgSnF_6 \cdot 6H_2O$ und $MgSnCl_6 \cdot 6H_2O$ oder dem Chlor- und Fluorapatit, wirkliche Isomorphie statt. Anderseits kann in einer Reihe von Marignac untersuchter Doppelfluorverbindungen ein Atom Fluor durch ein Atom Sauerstoff vertreten werden, so z. B., wenn im Salze $K_2TiF_6 \cdot H_2O$ das Titan durch Niob und das komplexe Anion TiF_6'' durch $NbOF_5''$ unter Bildung von $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ ersetzt wird. Die Gruppe $Ti(Sn)F_2$ kann sowohl durch die Gruppe NbOF, wie auch durch die Gruppen MoO_2 und WO_2 isomorph vertreten werden.

All dies steht im Zusammenhange mit der Tatsache, daß sich das Fluor in seinem chemischen Charakter dem Sauerstoff nähert und einen Übergang von ihm zum Chlor und den übrigen Halogenen bildet.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew steht das Atomgewicht des Fluors ebenfalls im Einklange, denn die Eigenschaften des Fluors und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 19 eines in der VII. Gruppe, 2. Reihe (VII—2) stehenden Elementes. Da das Fluor in der Reihe der „typischen" Elemente steht, so erklärt sich die Tatsache, daß es sich in vieler Beziehung sowohl von seinem positiveren höheren Atomanalogon, dem Mangan, als auch von den übrigen, in den „unpaaren" Reihen der siebenten Gruppe stehenden Halogenen unterscheidet und eine Mittelstellung zwischen diesen und dem Sauerstoff einnimmt.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Die seit dem Jahre 1814 von — im ganzen — nur 8 Forschern ausgeführten Bestimmungen des Atomgewichts des Fluors führten von Anfang an zu einer Zahl von der Größenordnung F = 19, von welcher sie — bis auf zwei fehlerhafte Werte von Berzelius — höchstens um ± 0,2 abwichen.

1. Davy[1]) bestimmte 1814 das Atomgewicht nach einer Methode, welcher sich später noch fünf von den übrigen Autoren bedient haben. Er führte sehr reinen und weißen Flußspat von Derbyshire durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure in Calciumsulfat über. Nach Vertreiben der überschüssigen Schwefelsäure wurde das Calciumsulfat zum Glühen erhitzt. Schon Davy beobachtete, daß bei der Behandlung mit Schwefelsäure ein Teil des Flußspats unangegriffen bleibt und daß die Behandlung mit Schwefelsäure mehreremal wiederholt werden muß. Er erhielt aus 100 grains Flußspat nach einmaliger Behandlung 159,4 grains unreines Calciumsulfat und dieses vermehrte bei den weiteren Behandlungen sein Gewicht wie folgt: 2. 166,3, 3. 170,5, 4. 172,4, 5. 174,0, 6. 174,9, 7. 175,2, 8. 175,2, blieb also erst nach siebenmaliger Behandlung konstant. Mit den neuesten Atomgewichten S = 32,069 und Ca = 40,074 (Ag = 107,880) berechnet man aus dem Verhältnis $CaF_2 : CaSO_4$ = 100 : 175,2 das Atomgewicht des Fluors **F = 18,81.**

2. Berzelius[2]) führte bereits 1815 eine Bestimmung des Atomgewichts des Fluors nach derselben Methode wie Davy aus; doch da der von ihm angewandte Flußspat eine Spur Eisenoxyd enthielt und 100 Teile davon nur 173 Teile $CaSO_4$ lieferten, ist die erhaltene Zahl **F = 19,31** zu hoch und ohne Bedeutung. Berzelius[3]) bestimmte später, 1818, die Sättigungskapazität der Flußsäure nach den folgenden drei Methoden und man kann die von ihm erhaltenen Resultate zur Berechnung des Atomgewichts des Fluors verwenden.

a) Das aus Silbercarbonat und Flußsäure dargestellte Fluorsilber wurde zur völligen Entwässerung so hoch erhitzt, bis ein Gemenge von Fluorsilber mit metallischem Silber hinterblieb. Der gewogene Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen, die von dem Silber, welches gewogen und in Abzug gebracht wurde, filtrierte Lösung mit Chlorammonium gefällt und das Chlorsilber gewogen. Aus 4,751 und 9,546 g AgF wurden 5,349 und 10,7465 g AgCl oder 100 Teile AgCl wurden aus 88,820 und 88,829 Teilen, im Mittel aus 88,8245 Teilen AgF erhalten. Mit Ag = 107,880 und Cl = 35,457 ergibt sich aus dem Verhältnis AgF : AgCl = 88,8245 : 100 das Atomgewicht **F = 19,50.**

b) Geglühtes Fluorbarium wurde durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Bariumsulfat übergeführt. 6 g BaF_2 ergaben hierbei 7,968 g $BaSO_4$. Daraus ergibt sich (mit Ba = 137,36) das Atomgewicht **F = 18,83.**

c) Reiner, geschlemmter Flußspat wurde durch Behandeln mit Schwefelsäure in Calciumsulfat übergeführt. In zwei Versuchen wurden aus 10 g CaF_2 17,363 und 17,368 g $CaSO_4$ erhalten. Aus dem Verhältnis $CaF_2 : CaSO_4$ = 100 : 173,655 ergibt sich das Atomgewicht **F = 19,16.**

3. Berzelius fand später[4]), 1824, daß der zu diesen Versuchen angewandte Flußspat 0,15 Proz. Calciumphosphat enthielt und eine entsprechende Korrektion führt zu dem Verhältnis $CaF_2 : CaSO_4$ = 100 : 173,916. Daraus ergibt sich das korrigierte Atomgewicht **F = 19,10.**

Aus demselben Flußspat wurde reine Flußsäure und durch Neutralisation mit Calciumcarbonat Fluorcalcium bereitet. Das mit Wasser und Salzsäure ausgewaschene Fluorcalcium wurde, wie oben, in Calciumsulfat übergeführt.

Aus 100 Teilen CaF_2 wurden in drei Versuchen 174,9, 175,0, und 175,12 Teile $CaSO_4$ erhalten, im Mittel 175,0 Teile. Aus dem Verhältnis $CaF_2 : CaSO_4 =$ 100 : 175,0 ergibt sich das Atomgewicht **F = 18,86.**

4. Louyet[5]), 1849, führte seine Versuche zu dem Zwecke aus, um zu prüfen, ob das Atomgewicht des Fluors der Proutschen Hypothese entspricht und ein ganzzahliges Multiplum des Atomgewichts des Wasserstoffs vorstellt. Er stellte mehrere Versuchsreihen an.

a) Flußspat von Derbyshire, der fast farblos war, wurde durch Behandeln mit Schwefelsäure in Calciumsulfat übergeführt. Aus je 1 g CaF_2 wurden in drei Versuchen 1,735, 1,736 und 1,735 g, im Mittel 1,7353 g $CaSO_4$ erhalten. Daraus folgt das Atomgewicht **F = 19,19.**

b) Aus demselben Flußspat wurde Flußsäure und aus dieser und isländischem Doppelspat wurde Fluorcalcium dargestellt. Aus je 1 g dieses Fluorcalciums wurden in drei Versuchen 1,737, 1,734 und 1,735 g, im Mittel 1,7353 g $CaSO_4$ erhalten. Das führt zu demselben Atomgewicht wie die erste Versuchsreihe, d. i. **F = 19,19.**

Louyet fand bei weiteren Versuchen, daß es mit Schwierigkeit verbunden war, eine völlige Zersetzung des Flußspats durch Schwefelsäure zu erzielen und führte deshalb die folgenden weiteren Versuche aus.

c) Das wenig hygroskopische Fluornatrium wurde durch konzentrierte Schwefelsäure in Natriumsulfat umgewandelt, welche Umwandlung vollständig erfolgte. In drei Versuchen wurden aus je 1 g NaF 1,686, 1,683 und 1,685 g, im Mittel 1,6847 g Na_2SO_4 erhalten. Mit Na = 22,997 und S = 32,069 ergibt sich aus dem Verhältnis $2NaF : Na_2SO_4 = 1 : 1,6847$ das Atomgewicht **F = 19,17.**

d) Louyet wiederholte die Versuche mit Flußspat; um eine vollständige Umwandlung in das Sulfat zu erzielen, pulverte er das bei der ersten Einwirkung der Säure erhaltene Calciumsulfat und behandelte es nochmals mit Schwefelsäure. Übrigens fand er auch, daß man direkt ein gutes Resultat erhalten kann, wenn man die Schwefelsäure auf das Calciumfluorid bei niederer Temperatur unter Umrühren mit einem Platinspatel längere Zeit (3—4 Stunden) bis zur vollständigen Auflösung des Salzes einwirken läßt. Nach vorsichtigem Verjagen der Schwefelsäure und Erhitzen zur Rotglut erhielt er einen Rückstand, der bei der weiteren Behandlung mit Schwefelsäure sein Gewicht nicht mehr änderte. Aus 1 g CaF_2 wurden in sechs Versuchen 1,742, 1,744, 1,745, 1,744, 1,7435 und 1,7435 g, im Mittel 1,7437 g $CaSO_4$ erhalten. Aus dem Verhältnis $CaF_2 : CaSO_4 = 1 : 1,7437$ ergibt sich das Atomgewicht **F = 19,00.**

e) Künstliches Fluorcalcium gibt weniger gute Resultate, da es sich nicht klar in Schwefelsäure löst und die Reaktion eine heftigere ist. 1 g CaF_2 lieferte 1,743, 1,741 und 1,741 g im Mittel 1,7417 g $CaSO_4$. Aus dem Verhältnis $CaF_2 : CaSO_4 = 1 : 1,7417$ ergibt sich das Atomgewicht **F = 19,05.**

f) Fluorbarium wurde in kochender, verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure gefällt, das erhaltene Bariumsulfat gewogen und der in Lösung gebliebene geringe Anteil nach dem Eindampfen des Filtrats ebenfalls gewogen. Aus 1 g BaF_2 wurde 1,332, 1,331 und 1,330 g im Mittel 1,331 g $BaSO_4$ erhalten. Aus dem Verhältnis $BaF_2 : BaSO_4 = 1 : 1,331$ ergibt sich das Atomgewicht **F = 19,13.**

g) Fluorblei wurde nach derselben Methode wie Fluorbarium in Bleisulfat übergeführt. Aus je 5 g PbF_2 wurden in drei Versuchen 6,179, 6,178 und

6,178, im Mittel 6,1783 g $PbSO_4$ erhalten. Mit Pb = 207,089 (Ag = 107,880) erhält man aus dem Verhältnis $PbF_2 : PbSO_4 = 5 : 6{,}1783$ das Atomgewicht
F = 19,13.

5. Dumas[6]), 1859, ermittelte in seiner bekannten Arbeit „Mémoires sur les équivalents des corps simples" auch das Atomgewicht des Fluors, und zwar nach den folgenden drei Methoden.

a) Calciumfluorid wurde in Calciumsulfat übergeführt. Nach dieser Methode wurde nur ein Versuch ausgeführt, da Dumas erkannte, daß selbst sehr fein gepulvertes, mit Flußsäure gewaschenes und getrocknetes Fluorid mit halbverdünnter Schwefelsäure 15—20 Stunden digeriert und der Prozeß nach Verdampfen der Säure 4—5 mal wiederholt werden muß, wenn alles Fluorid in das Sulfat umgewandelt werden soll. Aus 0,495 g CaF_2 wurde 0,864 g $CaSO_4$ erhalten. Aus dem Verhältnis $CaF_2 : CaSO_4 = 1 : 1{,}7455$ ergibt sich das Atomgewicht **F = 18,96.**

b) Geschmolzenes Natriumfluorid wurde in Natriumsulfat übergeführt. Aus 0,777 und 1,737 g NaF wurde 1,312 und 2,930 g Na_2SO_4, oder aus 1 g NaF 1,689 und 1,687 g Na_2SO_4 erhalten. Aus dem mittleren Verhältnis $2NaF : Na_2SO_4 = 1 : 1{,}688$ ergibt sich das Atomgewicht **F = 19,08.**

c) In gleicher Weise wurde aus 1,483 und 1,309 g geschmolzenem Kaliumfluorid 2,225 und 1,961 g Kaliumsulfat erhalten, oder aus 1 g KF 1,5002 und 1,4981 g K_2SO_4. Aus dem mittleren Verhältnis $2KF : K_2SO_4 = 1 : 1{,}4991$ ergibt sich das Atomgewicht **F = 19,03.**

6. De Luca[7]), 1862. Sehr reiner Flußspat aus Toscana wurde in Calciumsulfat übergeführt; das erhaltene Calciumsulfat wurde fein zerrieben und die Behandlung mit Schwefelsäure wiederholt. Die Einwirkung der Säure dauerte einen Monat. Leider hinterließ die Säure selbst einen 0,001 g wiegenden Rückstand auf 1 cm^3, wofür eine Korrektion angebracht werden mußte. In vier Versuchen wurden aus 0,502—0,9305 g CaF_2 0,6945—1,630 g betragende Mengen von $CaSO_4$ oder aus 1 g CaF_2 1,7428—1,7518 g $CaSO_4$ erhalten. Aus dem mittleren Verhältnis $CaF_2 : CaSO_4 = 1 : 1{,}7459$ ergibt sich das Atomgewicht **F = 19,04.**

7. Christensen[8]), 1887, bediente sich zur Bestimmung des Atomgewichts des Fluors einer originellen, von den bisher angewandten, gänzlich verschiedenen Methode. Er bereitete zunächst aus sehr sorgfältig gereinigtem Material das Doppelsalz des Manganfluorids mit Fluorammonium (Ammoniumfluomanganit) $2NH_4F \cdot MnF_3$ ($[NH_4]_2MnF_5$). Zu diesem Zwecke muß man in eine flußsaure Lösung des Manganoxyds die berechnete Menge halbgesättigter Fluorammoniumlösung fließen lassen. Verfährt man umgekehrt, so zeigt sich eine Neigung zur Bildung des Doppelsalzes mit $3NH_4F$. Das abfiltrierte und auf Platin bei Lichtabschluß getrocknete Salz stellt ein kristallinisches Pulver von schön roter Farbe vor. Das der dritten Manganvalenz entsprechende Fluoratom befindet sich im „aktiven" Zustande und bei der Einwirkung des Salzes auf Jodionen der Jodwasserstoffsäure wird ein Atom Jod in Freiheit gesetzt. Das mit reinem Jodkalium und Salzsäure versetzte Salz wurde in einem Kolben gewogen, das Jod mit einer Natriumthiosulfatlösung titriert und deren Gewicht aus der Gewichtszunahme des Kolbens ermittelt. Die Lösung wurde auf doppelt umsublimiertes Jod eingestellt.

Christensen führte die folgenden vier Versuche, die er als völlig zuverlässig bezeichnet, aus.

g $(NH_4)_2MnF_5$	g J	Teile J für 100 Teile Salz
3,1199	2,12748	68,191
3,9190	2,67020	68,135
3,5005	2,38429	68,113
1,2727	0,86779	68,185
	Mittelwert und mittlerer Fehler:	68,156 ± 0,032

Aus dem Verhältnis $(NH_4)_2MnF_5 : J = 100 : 68,156$ berechnet man (mit den Atomgewichten N = 14,085, H = 1,00762, Mn = 54,93 und J = 126,926) für das Atomgewicht des Fluors und seine „experimentelle Unsicherheit" die Werte F = 19,014 ± 0,018. Es ist demnach **F = 19,014.**

Die Bestimmung leidet an den bekannten Mängeln der Titriermethode mittels Thiosulfatlösung. Die Übereinstimmung der einzelnen Versuche untereinander ist keine besonders gute. Hat während der Wägung ein Verlust von Jod stattgefunden, so kommt ein zu hoher Wert für das Atomgewicht heraus, während dieses kleiner gefunden wird, falls der Luftsauerstoff etwas Jod in Freiheit gesetzt hat. Auch die eingeschlossene oder anhängende Mutterlauge kann veranlassen, daß die Zusammensetzung des Salzes von der normalen etwas abweicht.

8. Moissan[9]), 1890, ermittelte das Atomgewicht des Fluors nach den unten folgenden drei Methoden. Es ist zu bedauern, daß keine experimentellen Angaben vorliegen, aus denen man das Atomgewicht umrechnen könnte, sondern daß Moissan direkte Atomgewichtswerte anführt.

Clarke[10]) rechnete zurück, indem er von den alten, von Moissan teils sicher, teils wahrscheinlich angewandten Atomgewichtswerten S = 32,074, Ca = 40, Na = 23,05 und Ba = 137 ausging und berechnete auf diese Weise die untenstehenden Verhältniszahlen.

a) Fluorcalcium wurde in Calciumsulfat umgewandelt und F = 19,02 bis 19,08 gefunden. Nach Clarke müssen aus 1 Teil CaF_2 1,7410—1,7444, im Mittel 1,7427 Teile $CaSO_4$ erhalten worden sein. Aus dem Verhältnis $CaF_2 : CaSO_4 = 1 : 1,7427$ ergibt sich für das Atomgewicht mit modernen Werten für Ca und S (statt dem obigen Mittel 19,06) die Zahl **F = 19,02.**

b) Natriumfluorid wurde in das Sulfat umgewandelt und in 5 Versuchen F = 19,04—19,08 gefunden. Nach Clarke müssen aus 1 Teil NaF 1,6873 bis 1,6889 Teile Na_2SO_4 erhalten worden sein. Aus dem mittleren Verhältnis $2NaF : Na_2SO_4 = 1 : 1,6881$ ergibt sich (statt dem obigen Mittel 19,06) mit modernen Werten berechnet, das Atomgewicht **F = 19,08.**

c) Bariumfluorid wurde in das Sulfat umgewandelt und in fünf Versuchen F = 19,05—19,09 gefunden. Nach Clarke entsprechen diese Zahlen den Extremen: 1 BaF_2 zu 1,3311—1,3305 $BaSO_4$. Aus dem mittleren Verhältnis $BaF_2 : BaSO_4 = 1 : 1,3308$ ergibt sich (statt dem obigen Mittel 19,07) das Atomgewicht **F = 19,15.**

Die Resultate von Moissan lassen sich einer Kritik nicht unterziehen, aber man sieht, daß nur der eine aus dem Fluorcalcium abgeleitete Wert dem wahren Atomgewicht des Fluors entspricht.

9. Julius Meyer[11]), 1903, führte mit modernen Mitteln und sorgfältig gereinigtem Material eine sehr genaue Bestimmung des Atomgewichts des Fluors aus. Sehr sorgfältig gereinigtes Calciumcarbonat wurde in einem Platintiegel, dessen Deckel mit einem Zu- und einem Ableitungsrohr versehen

war, durch Glühen im elektrischen Ofen bei etwa 1200⁰ in Calciumoxyd umgewandelt. Um dieses in das Fluorid überzuführen, konnte man es nicht direkt mit Flußsäure behandeln, da die Reaktion zu heftig war, so daß ein Teil der Substanz aus dem Tiegel herausgeschleudert wurde. Ließ man hingegen entweder die Flußsäuredämpfe auf das Oxyd oder verdünnte Flußsäure auf das mit Wasser befeuchtete Hydroxyd einwirken, so gelang es auch bei der Wiederholung des Prozesses nicht, das Oxyd oder das Hydroxyd vollständig ins Fluorid überzuführen.

Der folgende Weg führte zum Ziele. Das befeuchtete Calciumoxyd wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Fluorwasserstoffsäure versetzt und unter besonderen Vorsichtsmaßregeln eingedampft. Nach wiederholtem Eindampfen wurde der verschlossene Tiegel eine Stunde lang auf beginnende Rotglut erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Das synthetisch dargestellte Calciumfluorid war rein weiß. Nach dem Digerieren mit Wasser zeigte die Lösung neutrale Reaktion, aber der Verfasser führt nicht speziell den Beweis, daß in ihr keine Spur von Chlor enthalten war, — allerdings ist die Abwesenheit von Chlor recht wahrscheinlich. Die Versuche, welche der Verfasser unternahm, um das Calciumfluorid ins Sulfat überzuführen, mußten wegen der Heftigkeit der Reaktion aufgegeben werden.

Wir geben hier die Resultate der fünf einwandfreien Versuche an, wobei wir nur die auf das Vakuum reduzierten Werte anführen.

CaO g	CaF_2 g	100 Teile CaO geben CaF_2
6,1883	8,6215	139,319
4,2736	5,9548	139,339
6,2931	8,7658	139,292
5,7767	8,0485	139,327
4,9836	6,9426	139,309
	Mittelwert und mittlerer Fehler:	139,317 ± 0,0134

Mit dem von Richards und Hönigschmid[12]) gefundenen neuesten Werte für das Atomgewicht des Calciums, Ca = 40,074, berechnet man das Atomgewicht des Fluors und seinen mittleren Fehler zu **F = 19,023 ± 0,004**.

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht des F (O = 16, Ag = 107,880)
Davy	1814	$CaF_2 : CaSO_4$ (natürl. CaF_2)	18,81
Berzelius	1815	dasselbe (natürl. CaF_2)	(19,31)
Berzelius	1818	$AgF : AgCl$	19,50
		$BaF_2 : BaSO_4$	18,83
		$CaF_2 : CaSO_4$ (natürl. CaF_2)	19,16
Berzelius	1824	dasselbe (korrigiert)	19,10
		dasselbe (künstl. CaF_2)	18,86
Louyet	1849	dasselbe (natürl. CaF_2)	19,19
		dasselbe (künstl. CaF_2)	19,19
		$2 NaF : Na_2SO_4$	19,17
		$CaF_2 : CaSO_4$ (natürl. CaF_2)	19,00
		dasselbe (künstl. CaF_2)	19,05
		$BaF_2 : BaSO_4$	19,13
		$PbF_2 : PbSO_4$	19,13

Autor	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht des F (O = 16, Ag = 107,880)
Dumas	1859	$CaF_2 : CaSO_4$ (natürl. CaF_2)	18,96
		$2 NaF : Na_2SO_4$	19,08
		$2 KF : K_2SO_4$	19,03
De Luca	1862	$CaF_2 : CaSO_4$ (natürl. CaF_2)	19,04
Christensen	1887	$(NH_4)_2MnF_5 : J$	19,014*
Moissan	1890	$CaF_2 : CaSO_4$	19,02*
		$2 NaF : Na_2SO_4$	19,08
		$BaF_2 : BaSO_4$	19,15
Jul. Meyer	1903	$CaO : CaF_2$ (Ca = 40,074)	19,023**

Schlußfolgerung.

Aus den obigen, zwischen den Jahren 1814—1862 ausgeführten Untersuchungen kann man nur den Schluß ziehen, daß das Atomgewicht des Fluors der Zahl F = 19,0 sehr nahe liegt. Von den später ausgeführten modernen Untersuchungen fehlen bei Moissan alle experimentellen Einzelheiten. Auf die der Methode von Christensen möglicherweise anhaftenden Fehler wurde bereits oben hingewiesen, aber wir können annehmen, daß der von ihm gefundene Wert F = 19,014 dem wahren Atomgewicht sehr nahe liegt. Das größte Vertrauen verdient offenbar der von Jul. Meyer gefundene Wert, und es ist nur zu bedauern, daß Meyer nicht den Nachweis geführt hat, daß sein Calciumfluorid keine Spur von Calciumchlorid eingeschlossen (okkludiert) hielt. Wäre dies der Fall, so würde sich ein zu hohes Atomgewicht des Fluors ergeben. Mit Rücksicht darauf, daß die experimentelle Unsicherheit des von Jul. Meyer erhaltenen Atomgewichtes ±0,004 beträgt, wozu noch die geringe Unsicherheit der Atomgewichte der Elemente Ag, Br, Cl und Ca hinzukommt, was zusammen mit der obigen Unsicherheit mehrere Einheiten der dritten Dezimalstelle ausmacht, kann man nur die zweite als Mittelwert oder durch Abrunden erhaltene Dezimalstelle in Betracht ziehen.

Als Atomgewicht des Fluors nehmen wir die Zahl

F = 19,02 (II)

an mit einer nur geringen Unsicherheit in der zweiten Dezimalstelle. Clarke berechnete 1897 F = 19,056, 1910 aber F = 19,041. Die Atomgewichtskommission nahm seit 1899 F = 19 an; seit 1907 setzt sie F = 19,0.

1) H. Davy, Phil. Trans. **104**, 64, 1814.
2) Berzelius, Afhandlingar i Fys. Kemi Miner. **4**, 243, 455, 1815.
3) Berzelius, daselbst **5**, 447, 1818.
4) Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 37, 1824; Lehrbuch **3**, 1196.
5) Louyet, Ann. chim. phys. (3) **25**, 291—310, 1849.
6) Dumas, Ann. chim. phys. (3) **55**, 169—171, 1859.
7) De Luca, Compt. rend. **51**, 299, 1862.
8) Christensen, Journ. prakt. Chem. (2) **35**, 541—559, 1887.
9) Moissan, Compt. rend. **111**, 570, 1890.
10) Clarke, A Recalculation of Atomic Weights, II. Ed. 278—280, 1897.
11) Julius Meyer, Ztschr. anorg. Chem. **36**, 311—324, 1903.
12) Richards und Hönigschmid, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1577, 1910; **33**, 28, 1911.

Abgeschlossen im März 1912.

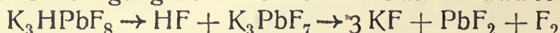
Brauner.

Fluor.

Vorkommen. Fluor in freiem Zustande ist mit großer Wahrscheinlichkeit von Becquerel und Moissan[1]) gasförmig eingeschlossen im Flußspat von Quincié, von Lebeau[2]) in den Einschlüssen des Smaragds von Chanteloube nachgewiesen worden. Verbreitete fluorhaltige Mineralien sind der Flußspat CaF_2 und der Kryolith Na_3AlF_6; von den selteneren seien der Apatit $Ca_5(Cl,F)(PO_4)_3$ und der Topas $5\,Al_2SiO_5 \cdot Al_2SiF_{10}$ angeführt. Über das Vorkommen geringer Mengen von Fluorverbindungen in Mineralwässern berichten viele neuere Arbeiten[3,4,5,6,7,8]). Quantitative Bestimmungen des Fluorgehaltes von Pflanzenteilen hat u. a. Ost[9]) ausgeführt. Er findet bei Birken-, Maiblumen- und Rosenblättern etwa 0,1 Proz. F (auf Asche berechnet). In Knochen von Tieren und Menschen hat man häufig den Fluorgehalt zu bestimmen versucht; doch scheinen nach neueren Untersuchungen [Zdarek[10]), G. Sonntag[11])] die älteren Befunde, die bis zu 0,6 Proz. angeben, infolge der Mangelhaftigkeit der analytischen Methoden viel zu hoch zu sein. Dasselbe gilt für die Angaben über den Fluorgehalt im Schmelz der Zähne[12]). Auch in Leber, Niere, Gehirn, Blut und in der Milch wurde Fluor nachgewiesen.

Geschichtliches. Von Basilius Valentinus stammt aus dem Ende des 15. Jahrhunderts, von G. Agricola[13]) aus dem Jahre 1558 die Angabe der Verwendung des Flußspates bei der Erzschmelze. Schwanhardt beobachtet 1670 das Ätzen von Glas mittels Flußspat und Vitriolöl; Margraff[14]) untersucht 1768 die Reaktion zwischen den beiden letzteren Stoffen, Scheele[15]) spricht 1771 das Reaktionsprodukt als Flußspatsäure an. Gay-Lussac und Thénard[16]) gewinnen 1809 auf demselben Wege ziemlich reine, aber nicht wasserfreie Säure und erklären deren Wirkung auf Kieselsäure und ihre Salze. 1810 weist Ampère[17]) darauf hin, daß die Fluß(spat)säure, die bis dahin für sauerstoffhaltig angesehen wurde, in Analogie mit dem Chlorwasserstoff als Wasserstoffsäure des noch unbekannten Fluors aufgefaßt werden könne. Aus Abhandlungen Davys[18]) der Jahre 1813 und 1814 über Ammoniumfluorid ergibt sich die Richtigkeit der Auffassungen Ampères. Bei Davy begegnen wir auch den ersten Versuchen zur Abscheidung des Fluors aus seinen Verbindungen; er suchte Flußsäure und Fluoride elektrisch zu zerlegen und ließ Chlor auf Metallfluoride in Gefäßen aus Schwefel, Kohle, Gold oder Platin einwirken. Davy vermochte aber das Fluor wegen seiner starken Affinitäten nicht zu isolieren: bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen von Flußsäure trat nur Zersetzung des Wassers ein; war dieses zersetzt, so hörte der Stromdurchgang auf. Bei diesen und den anderen Versuchen wurden die Fluoride des Au, Pt und Si aus dem Elektroden- und Gefäß-

material gebildet; Davy wies dann auf Gefäße aus Flußspat hin. Versuche anderer Forscher[19]), wie Aimé 1833, Brüder Knox 1836, 1841, Louyet 1846, Kammerer 1862, Pfaundler 1863, Gore 1869, nach denselben Prinzipien oft an unreinen Materialien angestellt, ergaben dieselben Mißerfolge; aus ihnen und hauptsächlich aus Fremys[20]) Versuchen erkennen wir, daß bei der Einwirkung von Chlor auf Fluoride Additionsprodukte, Fluorchloride, entstehen. Fremy lehrte u. a. aus dem Kaliumhydrofluorid, KHF_2, reine wasserfreie Flußsäure gewinnen. Auch das Prinzip der Oxydation des Fluorwasserstoffs zu Wasser und Fluor versagt; es entsteht Sauerstoff oder Ozon. Die Zerlegung von Perfluoriden nach Brauner[21])



$$K_3HPbF_8 \rightarrow HF + K_3PbF_7 \rightarrow 3\,KF + PbF_2 + F_2$$

führt nur zu sehr kleinen Mengen des Elementes.

Moissan[22]) war die Darstellung des Fluors vorbehalten. Seine Versuche beginnen im Jahre 1884. Zunächst ging er von Verbindungen des Fluors mit Metalloiden aus in der Annahme, aus ihnen das Element leichter als aus Metallfluoriden zu erhalten, und wählte wegen der großen Reaktionsfähigkeit möglichst niedrige Temperaturen.

Moissans Arbeiten zur Darstellung des Fluors zerfallen in vier Teile:

1. Siliciumfluorid, Phosphortrifluorid und -pentafluorid, Arsentrifluorid und Borfluorid wurden im Gaszustande der Einwirkung des Induktionsfunkens unterworfen. SiF_4 und BF_3 sind beständig; PF_3 zerfällt nach der Gleichung $5\,PF_3 = 3\,PF_5 + 2\,P$, auch bei Gegenwart von Sauerstoff bildet sich kein freies Fluor, sondern Phosphoroxyfluorid POF_3. Die Zerlegung von PF_5 führte ebensowenig zum Ziele, da trotz kräftiger Induktionsfunken nur 14 Proz. PF_3 gebildet wurden und das abgespaltene Fluor bei den Versuchsanordnungen als Fluorsilicium und Fluorquecksilber auftrat. AsF_3 gibt nur geringe Mengen Fluor.

2. Die Einwirkung von rotglühendem Platin auf die Fluorphosphorverbindungen und Fluorsilicium sollte zu Platinphosphiden und -siliciden einerseits, Platinfluoriden andererseits und durch Zerlegung der letzteren bei hoher Temperatur zu Fluor führen. Aus PF_3 entstanden Phosphor- und Fluorphosphorplatin neben 12,8 Proz. PF_5; Fluor konnte nicht isoliert werden. Bei Versuchen mit PF_5 konnte F einwandfrei nachgewiesen werden, aber es verschwindet im Überschuß von PF_5. SiF_4 eignet sich infolge seiner Beständigkeit nicht zur Isolierung des Elementes auf diesem Wege.

3. Die Elektrolyse von Arsenfluorid erschien Moissan aussichtsvoll, da es bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist und voraussichtlich gasförmiges Fluor neben festem Arsen abscheidet. Bei Zusatz von KHF_2 zur Erhöhung der Leitfähigkeit und Verwendung von 70—90 Bunsenelementen läßt sich eine ununterbrochene Zersetzung bewirken, aber das an der Anode gebildete Gas wird vom AsF_3 unter Bildung von AsF_5 absorbiert. Die Anhäufung und weitere elektrische Untersuchung des AsF_5 unterließ Moissan in dem Glauben, es würde das Fluor mit dem bei der Elektrolyse abgeschiedenen, in der Flüssigkeit suspendierten Arsen AsF_3 zurückbilden. Auf rein chemischem Wege AsF_5 zu gewinnen, gelang nicht.

4. Die Elektrolyse der Fluorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Kaliumhydrofluorid führte zur Darstellung des Fluors.

Darstellung des Elementes. Der Apparat[23]) Moissans besteht aus einem U-Rohr aus Kupfer, das 300 ccm faßt und mit 200 ccm wasserfreier reiner Flußsäure und 60 g Kaliumhydrofluorid gefüllt wird. Die beiden

Schenkel sind durch Stöpsel aus Flußspat verschlossen, durch die Platinelektroden in Form hohler, beiderseits offener, in der Längsrichtung mit einem Schlitz versehener Zylinder gehen. Unterhalb des Verschlusses jedes Schenkels befindet sich ein Gasableitungsrohr. Der ganze Apparat wird durch siedendes Chlormethyl (— 23°) oder Kohlensäure und Alkohol gekühlt. Bei einem Strom von 50 Volt und 15 Amp. erhält man in der Stunde ungefähr 5 Liter Fluorgas, das zur Befreiung von mitgerissener Flußsäure auf — 80° abgekühlt und durch eine Reihe von Fluornatriumröhren geleitet wird. Praktische Ratschläge für die Darstellung des Fluors nach dem Moissan-Verfahren gibt auch Ruff[109]). Ruff und Geisel[38]) haben ferner gezeigt, daß sich durch Elektrolyse von Fluorammonium in wasserfreier Fluorwasserstoffsäure nach Moissans Arbeitsweise Fluor gewinnen läßt.

Nach Moissan beruht der Vorgang nicht nur auf der Zerlegung des Fluorkaliums und der Zersetzung des Fluorwasserstoffs durch das abgeschiedene Kalium, sondern es beteiligt sich das durch die Einwirkung auf die Platinanode entstehende Platinfluorid wahrscheinlich als Kaliumplatinfluorid an der Elektrolyse. Am Boden der Flüssigkeit sammelt sich ein schwarzer Niederschlag an, der H, K, Pt und F enthält (neutrales und saures Platinkaliumfluorid).

Zu der Erklärung Moissans ist indessen zu bemerken, daß der Vorgang der Elektrolyse sich wohl in der Weise abspielt, daß an der Kathode sich schon primär Wasserstoff abscheidet — die Zersetzungsspannung des Kaliums wird ja nicht erreicht —, während sich das Fluor an der Anode entwickelt. Man hat es also wohl nur mit einer Elektrolyse der Flußsäure, die durch Kaliumfluorid besser leitend wird, zu tun. Allerdings scheint die anodische Reaktion $2F' + 2\oplus = F_2$ nicht glatt, sondern zum Teil über ein Zwischenprodukt, das Platinfluorid neben Kaliumplatinfluorid oder deren Ionen, vonstatten zu gehen. Denn die Elektrolyse verläuft nach Beobachtungen Moissans in einem neu angesetzten Apparate während der ersten Stunden stoßweise und unregelmäßig; erst wenn Platin in Lösung gegangen ist, wird der Verlauf der Zersetzung regelmäßiger.

Poulenc und Meslans[24]) berichten über einen Apparat zur industriellen Gewinnung des Fluors, bei dem das U-Rohr Moissans durch ein Kupferdiaphragma ersetzt ist, doch gibt dieser Apparat nach Gallo[24a]) infolge der Schwierigkeit einer Isolierung des Kupferdiaphragmas schlechte Resultate.

Gallo beschreibt neuerdings eine sehr einfache und billige Anordnung zur Fluordarstellung. Ihr wichtigster Vorzug vor den älteren Methoden besteht darin, daß bereits etwa 5 g Flußsäure zum Versuche hinreichen, was in Rücksicht auf die äußerst schwierige Darstellung von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure von großer Annehmlichkeit ist. Ein etwa 50 ccm fassender Platintiegel, der als Kathode dient, ist durch einen Deckel aus Schwefel gut verschlossen. Den Anodenraum bildet ein kleiner, unten geschlossener Platinzylinder, der mit seinem oberen offenen Teil in dem Schwefeldeckel befestigt ist. Sein unterer Teil taucht in den Elektrolyten; dieser tritt durch einige Löcher im Boden des Zylinders in den Anodenraum ein. Ein Pfropf aus geschmolzenem Flußspat, durch den ein Platindraht als Anode hindurch geführt ist, schließt den Zylinder nach oben ab und schützt dadurch den Schwefeldeckel vor der Einwirkung des Fluorgases. Zur Gasableitung dienen Kupferrohre. Ein Loch im Deckel mit einem Schwefelpfropfen gestattet die Einführung des Elektrolyten. Man elektrolysiert mit 40 Volt bei 2—3 Amp.;

dabei kühlt man den Tiegel im Chlormethylbade, die Gasentbindungsrohre in einem Eis- und Kochsalzgemisch.

Physikalische Eigenschaften des Fluors. Gasförmiges Fluor. Fluorgas ist schwach gelbgrün gefärbt; bei spektroskopischen Untersuchungen zeigte es jedoch in einer Schicht von 1 m Dicke keine Absorptionsstreifen (Moissan). Fluor hat einen stechenden Geruch.

Seine Dichte fand Moissan[25]) zu 1,265 (Luft = 1), während sich aus dem Molekulargewicht ($F_2 = 38{,}0$) 1,313 berechnen würde. Nach Brauner[21]) ist diese Differenz auf die Gegenwart eines geringen Betrages einatomiger F-Molekeln zurückzuführen. Es scheint jedoch nicht unbedenklich, aus der obigen kleinen Differenz von 0,048 Schlüsse zu ziehen, da der Dichtebestimmung wahrscheinlich keine große Genauigkeit zuzuschreiben ist. Moissan bestimmte mit demselben Platinfläschchen, in dem die Dichte des Fluors bestimmt worden war, auch diejenige des Kohlendioxyds und fand 1,492, während Lord Rayleigh[26]) 1,529 (0°, 760 mm, 45° Breite) angibt; die Differenz 0,037 ist zwar hier etwas kleiner, läßt aber die erwähnten Bedenken in Rücksicht auf die Schwierigkeiten, welche die Bestimmung der Fluordichte bereitet, als berechtigt erscheinen. Ein Zerfall der F_2-Molekeln in F-Atome bei niederer Temperatur ist auch von vornherein wenig wahrscheinlich. Die Neigung zur Bildung von einatomigen Molekeln nimmt ja in der Reihe Cl, Br, J mit wachsendem Atomgewicht zu, und einfache Cl-Molekeln sind bisher selbst bei den höchsten Temperaturen noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden.

Der Brechungsexponent von gasförmigem Fluor gegen Luft ist für Natriumlicht mit dem Jaminschen Interferometer zu 1,000195 bestimmt worden (Cuthbertson und Prideaux[29])).

Flüssiges Fluor[34]). Unter gewöhnlichem Druck läßt sich Fluorgas bei —183°, der Siedetemperatur des Sauerstoffs, noch nicht, dagegen bei —187°, dem Siedepunkt der flüssigen Luft, leicht verflüssigen, so daß der Siedepunkt des Fluors wohl nahe bei —187° liegt. Die Farbe des flüssigen Fluors ist hellgelb.

Dichte[35]) bei —200° 1,14; beim Siedepunkt (—187°) 1,108, spezifisches Volumen somit 0,9025 und Molekularvolumen 34,30. Kapillare Steighöhe $^7/_{10}$ der des Wassers, $^1/_6$ der des flüssigen Sauerstoffs. Volumenabnahme beim Abkühlen von —187° auf —210° $^1/_{14}$. Brechungsexponent 1,55. Dieser hohe Wert war nicht zu erwarten, da die Atomrefraktion des Fluors in seinen Verbindungen kleiner ist als diejenige aller anderen Elemente. Das flüssige Fluor zeigt im Gegensatz zum flüssigen Sauerstoff keine magnetischen Erscheinungen.

Festes Fluor[36]). Bis —210° ist Fluor noch flüssig; in flüssigem Wasserstoff erstarrt es zunächst zu einer gelben Masse und wird nach einiger Zeit weiß. Der Schmelzpunkt liegt nahe bei —233°.

Chemische Eigenschaften des gasförmigen Fluors. Fluor ist ein äußerst reaktionsfähiges Element. Mit Wasserstoff reagiert es schon in der Kälte und im Dunkeln. Es verbrennt darin mit blauer, rotgesäumter, sehr heißer Flamme.

Sauerstoffverbindungen des Fluors sind nicht bekannt, nach Abegg[36a]) ein Beweis dafür, daß sich die beiden Elemente in ihren polaren Eigenschaften sehr nahe stehen. Weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 500° (Moissan), noch im Flammenbogen (Ruff und

Zedner[108])) wirkt Sauerstoff auf Fluor ein. Hingegen bestehen gewisse Anzeichen dafür, daß Ozon mit Fluor zu reagieren vermag; doch ist es bisher noch nicht gelungen, ein Reaktionsprodukt zu isolieren. Moissan ließ in ein mit Fluor gefülltes Platinrohr, dessen Enden mit Flußspatplättchen abgeschlossen waren, einige Tropfen Wasser fallen; diese setzten sich mit dem Fluor sehr rasch unter reichlicher Ozonbildung um, wie man an einer Blaufärbung erkennen konnte. Spülte man das Rohr mit Stickstoff aus, so bemerkte man einen sehr intensiven, von dem des Fluors ganz verschiedenen Geruch, der bald einem unerträglichen Ozongeruch wich. Moissan vermutet daher die Existenz einer sehr unbeständigen sauerstoffhaltigen Fluorverbindung. Zu dem gleichen Resultate gelangte neuerdings Gallo[36b]). Dieser unterwarf reines, trockenes Fluor in Mischung mit Sauerstoff im Ozonisator der dunklen elektrischen Entladung. Einige Minuten nach Einschalten des Stromes trat stets unter Aufleuchten eine heftige Explosion ein, welche die Apparatur zerstörte. Das austretende Gasgemisch war durch ein Gefäß mit frisch geschmolzenen Ätzkalistückchen geschickt worden; eine dem Hypochlorit entsprechende Reaktion zeigten diese nicht. Da Gallo die Gegenwart von Wasserstoff in dem von ihm verwandten Fluor für ausgeschlossen hält, glaubt er den Eintritt der Explosionen auf die Zersetzung einer unbeständigen, endothermen Fluorsauerstoffverbindung zurückführen zu müssen, die sich im Ozonisator gebildet hatte, unter den gewählten Versuchsbedingungen aber nicht zu fassen war.

Auch Fluor und Chlor wirken aufeinander nicht ein; Ruff und Zedner[108]) untersuchten die Einwirkung des elektrischen Flammenbogens auf Gemische beider Gase, sowie die des Induktionsfunkens auf Gemische der Stoffe in verflüssigtem Zustande; in keinem Falle ergaben sich sichere Anhaltspunkte für das Entstehen einer Verbindung. Auf gasförmiges Brom wirkt Fluor heftig mit Flammenerscheinung, auf flüssiges Brom ruhig ohne Flammenbildung; es entsteht BrF_3[37]). Mit Jod reagiert es unter heftiger Wärme- und Lichtentwicklung und bildet JF_5, eine farblose schwere Flüssigkeit. Schwefel verbrennt mit matter Flamme unter Temperatursteigerung zu fast reinem SF_6. Selen und Tellur reagieren bereits in der Kälte, anfangs langsam, dann unter Feuererscheinung mit Fluor; es entstehen weißliche Dämpfe und ein weißer Beschlag von Selen- oder Tellurfluorid (Moissan). Stickstoff[38, 108]) verhält sich indifferent. Roter und weißer Phosphor geben unter Feuererscheinung wenig PF_3 und viel PF_5. Arsen verbindet sich mit Fluor unter Feuererscheinung zu flüssigem AsF_3, das befähigt ist, unter Erwärmen weiteres F aufzunehmen. Antimon verbindet sich leicht mit Fluor unter leuchtender Flamme zu SbF_3. Kohlenstoff (von Kohlenwasserstoffverbindungen gereinigter Kienruß) gibt mit Fluor starke Wärmeentwicklung und erglüht. Leichte Holzkohle zeigt Selbstentzündung; schwerere erfordert, wenn sich kein Staub an der Oberfläche befindet, zur Einleitung der sehr heftig verlaufenden Reaktion kurzes Erwärmen auf 50—60^0. Graphit aus Gußeisen und Retortenkohle brennen bei Dunkelrotglut, Ceylongraphit bei Rotglühhitze, während Diamant bei diesen Temperaturen von Fluor nicht angegriffen wird. Es bildet sich ein Gemenge von Fluorkohlenstoffverbindungen, unter ihnen CF_4, die sich schwer trennen lassen und bei höheren Temperaturen Zerfall oder Polymerisation zeigen[38a]). Amorphes und kristallisiertes Silicium bildet unter heftiger Wärmeentwicklung und Funkensprühen SiF_4. Das Si schmilzt dabei, was auf eine Temperatur über 1200^0

schließen läßt. Amorphes Bor verbindet sich äußerst heftig unter Funkensprühen zu gasförmigem BF_3.

Auf Metalle wirkt Fluor z. T. weniger leicht ein, da sich schützende Metallfluoridschichten bilden. Die Alkalimetalle reagieren bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung, beim Calcium ist die Wärmeentwicklung so lebhaft, daß das gebildete CaF_2 oft geschmolzen ist. Kristallisiertes Beryllium wird rasch glühend. Magnesium bildet, in Barren oder Drahtform angewendet, nur eine matte Oberfläche von MgF_2, in Pulverform reagiert es bei Rotglut mit lebhaftem Glanze. Zinkspäne bedürfen gelinder Erwärmung zur Einleitung der unter glänzender Feuererscheinung verlaufenden Reaktion, Zinkpulver beansprucht etwas weniger Wärmezufuhr. Auf blankem Aluminium erzeugt Fluor eine dünne Schicht AlF_3, die weiterer Einwirkung hinderlich ist; bei Rotglut wird lebhafte Feuererscheinung beobachtet. Pulverförmiges Chrom wird nur oberflächlich angegriffen, bei gelindem Erhitzen erfolgt Vereinigung unter Flammenbildung. Auf Manganstückchen wird eine dünne Schicht von MnF_2 gebildet; in Pulverform zeigt Mangan nach allmählichem Erglühen heftige Wärmeentwicklung unter Bildung von MnF_2 und MnF_3. Ein polierter Eisenstab überzieht sich langsam mit einer dünnen Schicht FeF_2; Eisenpulver reagiert langsam, erst bei Rotglut unter lebhafter Feuererscheinung. Durch Wasserstoff reduziertes Eisen zeigt äußerst energische Reaktion. Kupfer wird nur oberflächlich angegriffen, auch bei Dunkelrotglut reagiert es wenig lebhaft mit nur schwacher Feuererscheinung. Silber zeigt geringe Verwandtschaft, bei 100^0 bildet sich ein hellgelber Überzug, bei längerer Einwirkung in der Rotglut bildet sich AgF unter Feuererscheinung. Gold verhält sich indifferent, in Drahtform überzieht es sich bei Dunkelrotglut mit einer Schicht von Goldfluorid, das bei etwas höherer Temperatur wieder zerfällt. Quecksilber wird langsam bis zur Schutzschichtbildung angegriffen. Thallium reagiert sofort, schmilzt und wird rotglühend. Blei wird angegriffen und allmählich vollständig in PbF_2 übergeführt; bei gelindem Erhitzen findet lebhafte Verbindung unter Feuererscheinung statt. Zinn gibt nur langsam SnF_2 und SnF_4, bei 100^0 verbindet es sich sofort und zeigt bald große Wärmeentwicklung. Wismut wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei Dunkelrotglut nur oberflächlich angegriffen. Wolfram reagiert unter Bildung eines flüchtigen Fluorids. Molybdän in Stücken ist beständig, in Pulverform bildet es ein flüchtiges Fluorid. Bei der Einwirkung von Fluor auf technisches Vanadinmetall erhält man neben einer geringen Menge eines flüchtigen weißen Sublimates, des Vanadinpentafluorides, ein Gemisch verschiedener niederer Fluoride und Oxyfluoride (Ruff und Lickfett[135]). Niob und Tantal treten bei geringem Erwärmen in Reaktion und liefern Pentafluoride (Ruff[136]). Uran gibt mit reinem Fluor unter lebhafter Reaktion im wesentlichen Tetrafluorid und sehr wenig Hexafluorid, dagegen letzteres in restloser Ausbeute, wenn dem Fluor eine Spur Chlor beigemengt ist (Ruff[136]), Ruff und Heinzelmann[134]). Palladium zeigt geringe Verwandtschaft, erst bei Dunkelrotglut entsteht ein kristallinisches Fluorid, das bei Hellrotglut zerfällt. Iridium und Ruthenium geben bei Temperaturen etwas unter Dunkelrotglut stürmische Reaktion. Platin wird bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100^0 nicht angegriffen; bei 500^0—600^0 wird lebhaft PtF_4 neben wenig PtF_2 gebildet. Gegenwart von HF begünstigt die Reaktion.

Verhalten des flüssigen Fluors[39]) zu den Elementen. Wasser-

stoff reagiert noch bei — 210° unter starker Wärme- und Lichtentwicklung. Flüssiger Sauerstoff läßt sich mit flüssigem Fluor vermischen. Bei Temperatursteigerung entweicht zunächst der Sauerstoff. Gemische von flüssigem Fluor mit verflüssigtem Sauerstoff, Stickstoff oder Chlor reagieren auch dann nicht merklich, wenn sie der Einwirkung des Induktionsfunkens unterworfen werden (Ruff und Zedner[108])). Jod reagiert nicht. Schwefel vereinigt sich energisch unter intensiv blauer Flammenerscheinung. Selen reagiert heftig, Tellur nicht. Phosphor und Arsen brennen mit Flamme. Antimon behält seinen Metallglanz. Kohlenstoff, Silicium, Bor und Quecksilber werden bei — 210° nicht angegriffen.

Verhalten des festen Fluors zu den Elementen. Festes Fluor und flüssiger Wasserstoff geben bei — 252,5° noch eine heftige Explosion. Schwefel, Phosphor und reduziertes Eisen, auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs abgekühlt, zeigen keine Feuererscheinungen mehr bei Berührung mit Fluor.

Einwirkung des Fluors auf Verbindungen der Metalloide. Die Hydride der Metalloide zeigen neben Fluorwasserstoffbildung folgendes Verhalten: Halogenwasserstoffe werden als solche oder in wäßriger Lösung heftig zersetzt unter Bildung von Halogenen oder Halogenhaloiden. Aus Wasser[40]) entwickelt Fluor Ozon und Sauerstoff. Mit Schwefelwasserstoffgas entstehen Schwefelfluorverbindungen, im feuchten Zustande bildet sich auch Sulfurylfluorid SO_2F_2. In überschüssigem gasförmigen Ammoniak brennt Fluor mit gelber Farbe; in wäßriger Lösung ruft jede Blase Fluor Entzündung und Explosion hervor. Von den Oxyden der Metalloide verbindet sich Schwefeldioxyd[41]) unter geeigneten Bedingungen zu Sulfurylfluorid SO_2F_2, oft entsteht unter heftiger Explosion O_2 und SOF_2. Phosphorpentoxyd gibt bei Dunkelrotglut PF_3 und POF_3. Arsentrioxyd verbrennt mit fahler Flamme zu einer flüssigen Arsenverbindung unbekannter Konstitution. Die Oxyde des Kohlenstoffs, CO und CO_2, werden nicht angegriffen. Siliciumdioxyd gibt unter lebhaftem Erglühen SiF_4 und O_2. Die Metalloidhalogenverbindungen reagieren mit Fluor meistenteils sehr energisch unter Addition von Fluor oder Austausch des Halogens. Phosphortrifluorid gibt Phosphorpentafluorid. Phosphortrichlorid geht unter Chlorabgabe in PF_5 über. Antimontrichlorid reagiert auch in der Kälte unter Auftreten einer fahlen Flamme. Kohlenstofftetrachlorid wird von einem langsamen Fluorstrom bei Temperaturen über 30° in Kohlenstofftetrafluorid verwandelt. Von den Metalloidsulfiden verbrennt das natürliche Antimontrisulfid leicht mit blauer Flamme zu amorphem SbF_3. Schwefelkohlenstoff entzündet sich beim Zusammentreffen mit Fluor und bildet Fluorkohlenstoff- und Fluorschwefelverbindungen. Von den Nitriden der Metalloide wurde das Cyan untersucht; es zeigt bei — 23° keine Einwirkung, bei gewöhnlicher Temperatur aber verbrennt es mit weißer Flamme ohne Kohlenstoffrückstand.

Einwirkung des Fluors auf Verbindungen der Metalle. Feste Halogensalze werden so zersetzt, daß neben Metallfluoriden Halogene und bei den Bromiden und Jodiden auch Brom- und Jodfluoride auftreten. Aus den Chloriden des Natriums, Kaliums, Calciums, Silbers und Urans wird Chlor leicht verdrängt. Die Chloride des Chroms und Quecksilbers zersetzen sich bei gelinder Wärmezufuhr, die entstehenden Fluorverbindungen sind wenig charakterisiert. Kaliumbromid gibt leicht KF und BrF_3. Zink- und Chrombromid reagieren bei Dunkelrotglut unter Feuererscheinung. Die Verhältnisse

beim Chrom sind nicht geklärt, während ZnF_2 und BrF_3 nachgewiesen sind. Die Jodide des Kaliums, Calciums, Mangans, Bleis und Quecksilbers werden leicht angegriffen unter Feuererscheinung, beim Hg bildet sich neben dem Fluorid das Fluorjodid. Kupferjodid zeigt bei Dunkelrotglut Reaktion unter Feuererscheinung. Die Cyanide des Zinks, Silbers, die Doppelcyanide Kaliumferro-, Kaliumferri-, Bleiferricyanid reagieren leicht, Kaliumcyanid bei gelindem Erwärmen. Feuererscheinung, Detonation und purpurrote Flammenfärbung sind fast immer dabei zu beobachten. Bariumrhodanid verbrennt leicht mit blauer Flamme. Quecksilberrhodanid wird sofort unter Flammenbildung zersetzt. Die Metalloxyde geben Metallfluoride und Sauerstoff, bisweilen auch Metalloxyfluoride. Die Oxyde des Calciums, Bariums, Aluminiums, die Nickeloxyde NiO und Ni_2O_3 sowie Bleisuperoxyd reagieren leicht, die ersten drei unter Feuererscheinung; beim Blei entsteht vielleicht ein Oxyfluorid. Bei den alkalischen Erden ist die Erscheinung besonders schön infolge der Phosphoreszenz der entstehenden Produkte. Die Oxyde von Eisen, Zink, Blei und Quecksilber bedürfen zur Reaktion mit Fluor der Wärmezufuhr. Die geschmolzenen Hydroxyde von Natrium und Kalium bilden mit Fluor bald Fluoralkalien, die die Reaktion verlangsamen und zum Stillstand bringen. Erwähnt sei, daß wäßrige Lösungen von Alkali keine den unterchlorigsauren Salzen analogen Fluorsauerstoffalkalien geben, es scheinen bei dieser Reaktion neben Fluoralkalien Verbindungen von Alkalioxyden und Wasserstoffsuperoxyd zu entstehen.

Metallsulfide liefern mit Fluor Metall- und Schwefelfluoride; die Sulfide des Kaliums und Bariums reagieren leicht, Pyrit FeS_2 bei gelinder Erwärmung, das Monosulfid des Eisens FeS und kristallisiertes Mangansulfid MnS bei Dunkelrotglut, Molybdänsulfid bei 200°. Von den Nitriden erglüht Bornitrid und färbt sich dabei blau. Es bildet sich Bortrifluorid. Titannitrid zeigt keine energische Reaktion. Stickstofffluoride wurden nicht beobachtet. Die Phosphide geben Metall- und Phosphorfluoride. Calciumphosphid in kristallinischem Zustande wird angegriffen. Magnesiumphosphid erglüht unter blendender Lichterscheinung. Eisenphosphid reagiert bei Dunkelrotglut, Wolframphosphid bei 100° unter Feuererscheinung, Phosphorzink bei Dunkelrotglut unter Entflammung, Phosphorkupfer bei 100° unter Entzündung. Arsenide geben Metallfluoride und Fluorarsen. Kristallisiertes Arsennatrium und die Arsenide der alkalischen Erden entzünden sich. Aus Carbiden bilden sich Metallfluoride und Kohlenstofffluorid. Kristallisiertes Lithiumcarbid, kristallisiertes Calciumcarbid, Strontium-, Barium- und Berylliumcarbid reagieren leicht unter Feuererscheinung, Cer-, Lanthan- und Aluminiumcarbid bei gelindem Erhitzen, Zirkoniumcarbid bei Dunkelrotglut, Uraniumcarbid als Pulver leicht, in Stücken bei höherer Temperatur. Die Silicide des Eisens, Chroms, Nickels, Kobalts werden leicht, Siliciumkohlenstoff (Carborundum) erst bei 300° in Fluorsilicium und Metallfluoride bzw. CF_4 verwandelt. Das Borid des Calciums gibt bei gewöhnlicher Temperatur, Strontium- und Bariumborid und Eisenborid bei mäßigem Erwärmen gasförmiges Borfluorid neben den entsprechenden Metallfluoriden. Der Kupferwasserstoff brennt mit Fluor als einzige energisch reagierende Kupferverbindung mit grüner Flamme.

Einwirkung des Fluors auf sauerstoffhaltige Salze. Wasserfreie Sulfate des Kaliums, Mangans und Kupfers reagieren nicht mit Fluor, auch bei Dunkelrotglut zeigen sie keine energische Bildung von Metallfluoriden

und -oxyfluoriden neben Schwefelhexafluorid. Von den Nitraten ist Kaliumnitrat sehr beständig, Ammoniumnitrat bei gewöhnlicher Temperatur beständig; Blei- und Silbernitrat bilden bei Dunkelrotglut langsam Blei- und Silberfluorid. Phosphate werden im allgemeinen infolge der hohen Bildungswärme der Phosphorfluoride leichter als Sulfate angegriffen. Calciumphosphat reagiert in der Kälte unter leuchtender Flammenbildung, Natrium- und Manganphosphat zeigen bei Dunkelrotglut, Zinkphosphat erst bei noch höherer Temperatur energische Zersetzung. Die Carbonate geben Metallfluoride; ob CF_4 entsteht, wird von Moissan nicht erwähnt. Das Verhalten der Hydrocarbonate soll sich merkwürdigerweise von dem der neutralen Salze unterscheiden: Kaliumhydrocarbonat reagiert weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei Dunkelrotglut, trocknes Natriumcarbonat dagegen schon in der Kälte; diese Angabe bedarf der Nachprüfung, da ja Hydrocarbonate bei Rotglut bereits in Carbonate übergegangen sind. Die Carbonate des Lithiums, Strontiums, Calciums und Bleis werden unter Feuererscheinung zersetzt. Über die Einwirkung des Fluors auf Silicate ist nur zu erwähnen, daß trocknes Fluor Glas bei Temperaturen bis 100^0 nicht angreift. Von den Boraten ist Borax widerstandsfähig, Kupferborat erglüht bei gewöhnlicher Temperatur und Zinkborat zersetzt sich bei Dunkelrotglut unter Feuererscheinung.

Über die Einwirkung von flüssigem Fluor auf anorganische Verbindungen ist zu erwähnen, daß bei -200^0 Calciumoxyd sehr lebhaft, Eis dagegen nicht mehr angegriffen wird.

Auf organische Stoffe, besonders wasserstoffreiche, wirkt Fluor zumeist äußerst heftig ein. Infolge der starken Wärmeentwicklung werden nicht Substitutions- oder Additionsprodukte, sondern größenteils unter vollständiger Zerstörung der organischen Molekeln Fluorwasserstoff und Fluorkohlenstoff gebildet. Kohle scheidet sich nur selten ab; das Fluor verdrängt die anderen Halogene aus organischen Verbindungen ebenso wie aus den Metallhaloiden.

Eigenschaften des gebundenen Fluors und des Fluorions. Die Verbindungen des Fluors sowie die ionisierten Lösungen seines Salzes sind, sofern nicht ein andrer färbender Bestandteil an der Verbindung teilnimmt, farblos.

Die Atomrefraktion und -dispersion des gebundenen Fluors in seinen Kohlenstoffverbindungen bestimmte Swarts[32]). In gesättigten Verbindungen beträgt die Atomrefraktion, nach der n^2-Formel berechnet, für die Spektrallinien

$H\alpha$	D	$H\gamma$
0,941	1,015	0,963;

in Verbindungen, in denen das Fluor mit einem Äthylenkohlenstoffatom verbunden ist,

	$H\alpha$	D	$H\gamma$
für	0,588	0,665	0,638.

Die Atomdispersion ($H\gamma - H\alpha$) beträgt somit bei gesättigten Verbindungen 0,022, bei ungesättigten 0,05, ist also ebenfalls sehr gering. In einer früheren Mitteilung gibt Swarts[33]) etwas abweichende Werte.

J. H. Gladstone und G. Gladstone[30]) berechnen aus dem Brechungsindex des Fluorbenzols die Atomrefraktion des Fluors

für die Spektrallinien	A	H_α	D	H_β	G	H
nach der n-Formel	0,63	0,63	0,53	0,48	0,44	0,35
nach der n^2-Formel	0,92					0,84;

ferner aus der Brechung des Flußspats die Refraktion von F_2 nach der n-Formel:

H_α	D	H_β
0,53	0,48	0,37,

während man einen etwa doppelt so großen Wert erwarten sollte; ferner aus dem Brechungsvermögen des Ammoniumfluorids die Refraktion von F (n-Formel):

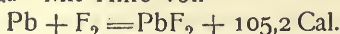
0,43	0,42	0,37,

aus dem der Kieselfluorwasserstoffsäure:

0,89	0,89	0,88.

Die Genauigkeit dieser Angaben dürfte nicht sehr groß sein, da die kleine Atomrefraktion des Fluors stets als Differenz zweier viel größerer Zahlen berechnet wurde. Sehr auffällig ist jedoch das deutliche Abfallen der Refraktionsäquivalente beim Übergang zu kleineren Wellenlängen; in dieser Beziehung weicht das Fluor durchaus von den andern Halogenen und überhaupt der Mehrzahl aller Stoffe ab. Weitere Angaben über die Atomrefraktion des Fluors siehe bei Gladstone[31]).

Fluor-Ion. In Ionenform ist Fluor nur als einwertiges, negatives Ion bekannt. Dieses ist das stärkste negative Ion, von dem man bisher Kenntnis hat. Ein quantitatives Maß seiner Stärke, seiner negativen Elektroaffinität, liefert in erster Reihe seine Zersetzungsspannung. Diese wurde einer Mitteilung von Abegg und Immerwahr[43]) zufolge von Meslans im Göttinger Laboratorium zu etwa + 1,8 Volt ($H_2|H^{\cdot}$ 1n = 0) gefunden. Einen ganz ähnlichen Wert erhält man, wenn man die Zersetzungsspannung nach der Bodländerschen Formel aus der Bildungswärme von PbF_2 und dessen Löslichkeit in Wasser berechnet. Mit Hilfe von



$$Pb + F_2 = PbF_2 + 105{,}2 \text{ Cal.}$$

$$\varepsilon_{Pb \rightarrow Pb^{\cdot\cdot}} = -0{,}12 \text{ Volt gegen } H_2/1n\,H^{\cdot}$$

Löslichkeit von PbF_2 bei $25^0 = 2{,}75 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

ergibt sich $$\varepsilon_{F_2 \rightarrow 2F'} = +1{,}9 \text{ Volt.}$$

Dieser Wert kann nur als eine Schätzung der Zersetzungsspannung gelten; eine strenge Berechnung würde die Kenntnis der freien Bildungsenergie von PbF_2 erfordern. Jedenfalls aber liegt das Normalpotential von Fluor höher als das irgendeines andern Ions. Die Abscheidung von Fluor aus der wäßrigen Lösung von Fluoriden ist daher nicht möglich, denn es wird ja stets das Abscheidungspotential des Sauerstoffs oder eines anderen Ionenbildners bereits vorher erreicht. Trotzdem zeigt das Fluorion sehr eigenartige Einwirkungen auf den Verlauf elektrolytischer Vorgänge in wäßriger Lösung.

So fand z. B. Gräfenberg[44]), daß in 40 proz. Flußsäure bei einer Stromdichte von 7,8 Amp./qcm 5 g Ozon auf 100 g Anodengas entwickelt werden. Andere oxydationsbefördernde Wirkungen des Fluorions bei der Elektrolyse fand Skirrow[45]). Dieser schaltete zwei gleich große Platinschalen als Anoden mit zwei Platindrähten als Kathoden hintereinander. In beiden befanden sich gleiche Volumina gleicher Lösungen, in der ersten mit HF, in der zweiten mit H_2SO_4 angesäuert. In der mit Flußsäure angesäuerten Lösung wurde Chromsulfat 2—3 mal schneller zu CrO_3 oxydiert, $MnSO_4$ gab MnF_4 und dann Übermangansäure mit zwei bis dreifacher Ausbeute, Cobaltlösung gab Co_2O_3.

Ebenso wird nach E. Müller[46]) die Stromausbeute an Perjodat und Persulfat bei der Elektrolyse von KJ und K_2SO_4 von 0 auf 30 Proz., bzw. von

50 auf 80 Proz. gesteigert. Fluorionen erhöhen, wie Müller gezeigt hat, das Anodenpotential, bedingen also Überspannungserscheinungen. Eine einfache Erklärung hierfür ist noch nicht bekannt.

Diese Wirkungen des Fluorions sind in der Technik mehrfach verwendet worden, so von Siemens und Halske (D.R.P. 153859) bei der elektrolytischen Oxydation von Halogensalzlösungen zu halogensauren Salzen und von dem Konsortium für elektrochemische Industrie und E. Müller (D.R.P. 155805) bei der Oxydation der Sulfate zu Persulfaten.

Auch Levi und Ageno[47]) haben sich mit der Oxydationsförderung durch Fluorion befaßt. Chromsalze werden an blanken, glatten Platinelektroden ohne HF nicht oxydiert; mit $^1/_4$n—$^1/_2$n HF werden ihre schwefelsauren Lösungen bei 50—60° mit etwa 50 Proz. Ausbeute an CrO_3, an platinierten Elektroden mit 75—80 Proz. elektrolysiert. Aus Sulfit bildet sich an blanken Platinelektroden bei Anlegung eines höheren Potentials, als zur Bildung von Sulfat nötig ist, in Abwesenheit von Säure Dithionat. Wenn der Einfluß der Fluorionen in der Erhöhung des Anodenpotentials besteht, so muß die Dithionatausbeute durch Zusatz von Fluorionen steigen, was in der Tat der Fall ist. An platinierten Elektroden tritt mit und ohne Fluorid keine Dithionatbildung auf. Dieselben Forscher[48]) berichten über die elektrolytische Oxydation von 1n $(NH_4)_2SO_4$ oder 3n NH_3-Lösung in Gegenwart von KF und NaF. Es entsteht N_2, O_2, Nitrit und Nitrat. Fluorion erhöht das Potential und verbessert die Ausbeute. Bei der Elektrolyse schwach schwefelsaurer $MnSO_4$-Lösung entsteht $Mn_2(SO_4)_3$ und MnO_2, in stark schwefelsaurer Lösung nur $Mn_2(SO_4)_3$, bei Zusatz von 4n HF bildet sich $HMnO_4$. Oxydation organischer Substanzen gelingt nicht.

Kennzeichnend für die hohe Elektroaffinität des Fluorions sind auch die eigenartigen Löslichkeits- und Ionisationsverhältnisse seiner Salze. Mit dem schwach elektropositiven Silberion liefert es ein äußerst lösliches, ziemlich stark ionisiertes Salz. Auch Quecksilberfluorid ist leicht löslich und scheint erheblich in Ionen gespalten zu sein (vgl. S. 42). Andererseits ist auch die geringe Löslichkeit der Fluoride einiger starker Kationen, wie des Calciums, nach Abegg und Bodländer[42]) ein Kennzeichen für das ganz extrem elektronegative Verhalten des Fluors.

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Fluorions beträgt nach Kohlrausch[51]) bei 18° $l_{F'}^{18^0} = 46{,}6$, der Temperaturkoeffizient 0,0238. Darnach berechnet sich die Beweglichkeit bei 25° zu

$$l_{F'}^{25^0} = 54{,}4.$$

Zu einem etwas kleineren Wert gelangt man durch Vergleich der Leitfähigkeiten der Alkalifluoride und Chloride bei 25°. Es ist

$$\Lambda_{1024}^{KCl} = 149{,}1 \qquad \Lambda_{1024}^{NaCl} = 126{,}1$$

$$\Lambda_{1024}^{KF} = 126{,}1 \qquad \Lambda_{1024}^{NaF} = 104{,}0 \qquad t = 25^0$$

$$\Delta_{Cl-F} = 23{,}0 \qquad \Delta_{Cl-F} = 22{,}1 \qquad \text{(Ostwald, Walden).}$$

Im Mittel

$$\Delta_{Cl-F} = 22{,}6.$$

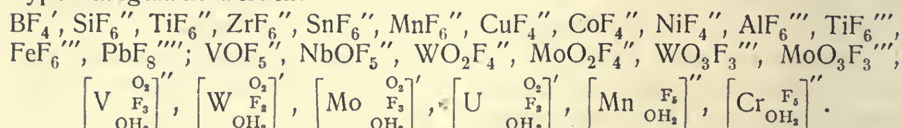
Setzt man mit Kohlrausch

$$l_{Cl'}^{25^0} = 75{,}4,$$

so wird

$$l_{F'}^{25^0} = 52{,}8.$$

Komplexbildung des Fluorions. Fluorion besitzt eine stark ausgeprägte Tendenz zur Bildung komplexer Verbindungen und Ionen. Mit undissoziierter Flußsäure tritt es zum Hydrofluoridion zusammen und in ähnlicher Weise lagert es sich an andere Fluoride und verschiedene andere Neutralteile an, wobei mitunter sehr stabile, durch Eintritt des Fluors stark negativierte Komplexionen entstehen. Als Beispiele mögen die folgenden bekannten Typen aufgezählt werden:



$BF_4{}'$, $SiF_6{}''$, $TiF_6{}''$, $ZrF_6{}''$, $SnF_6{}''$, $MnF_6{}''$, $CuF_4{}''$, $CoF_4{}''$, $NiF_4{}''$, $AlF_6{}'''$, $TiF_6{}'''$, $FeF_6{}'''$, $PbF_8{}''''$; $VOF_5{}''$, $NbOF_5{}''$, $WO_2F_4{}''$, $MoO_2F_4{}''$, $WO_3F_3{}'''$, $MoO_3F_3{}'''$,

$\left[V\begin{smallmatrix}O_2\\F_3\\OH_2\end{smallmatrix}\right]''$, $\left[W\begin{smallmatrix}O_2\\F_2\\OH_2\end{smallmatrix}\right]'$, $\left[Mo\begin{smallmatrix}O_2\\F_3\\OH_2\end{smallmatrix}\right]'$, $\left[U\begin{smallmatrix}O_2\\F_3\\OH_2\end{smallmatrix}\right]'$, $\left[Mn\begin{smallmatrix}F_5\\OH_2\end{smallmatrix}\right]''$, $\left[Cr\begin{smallmatrix}F_5\\OH_2\end{smallmatrix}\right]''$.

Eine Zusammenstellung der bisher bekannten Fluoro- und Oxyfluorosalze s. bei Ephraim und Barteczko[132]). Man findet also beim Fluor den sehr seltenen Fall, daß sich neben einer extrem starken Elektroaffinität eine kräftige Komplexbildungstendenz kundgibt. Wie es scheint, hat diese in einer dem Fluor eigentümlichen starken Atomaffinität ihren Grund. Abgesehen vom Sauerstoff, Stickstoff und Chlor tritt ja das Fluor mit allen Elementen zu Verbindungen zusammen, die fast sämtlich eine ganz ungewöhnliche Stabilität zeigen; sind doch alle Versuche, durch Dissoziation eines Schwermetallfluorides freies Fluor zu erzeugen, bis auf einen einzigen (Kaliumplumbifluoridzersetzung) fehlgeschlagen. Da die Bildungswärmen wenigstens einen orientierenden Überblick über die Affinitätsverhältnisse gestatten, möge hier eine Zusammenstellung ihrer Werte für die wichtigsten Fluoride folgen:

Bildungswärmen der Fluoride (nach Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen):

B amorph + 3 F	= BF_3 gasförmig + 234,8 Cal,
Si krist. + 4 F	= SiF_4 gasförmig + 239,8, 239,4 Cal,
Li + F + aq	= LiF aq + 114,3 (115,8) Cal,
Na + F	= NaF fest + 102,6, 109,3 Cal,
K + F	= KF fest + 110,6 Cal,
Ca + 2 F	= CaF_2 gefällt + 213,7 (214,4), 218,4 Cal,
Sr + 2 F	= SrF_2 gefällt + 221,6 (224,4), 225,8 Cal,
Ba + 2 F	= BaF_2 gefällt + 222,6 (222,3) Cal,
Mg + 2 F	= MgF_2 gefällt + 208,1 (210,2), 210,7 Cal,
Zn + 2 F + aq	= ZnF_2aq + 144,0 (146,3) Cal,
Cd + 2 F + aq	= CdF_2aq + 127,7 (129,9) Cal,
Al + 3 F	= AlF_3 + 249 Cal,
Al + 3 F + aq	= AlF_3aq + 27,9 Cal,
Mn + 2 F + aq	= MnF_2aq + 156,8 (159) Cal,
Fe + 2 F + aq	= FeF_2aq + 130,3 (132,2) Cal,
Co + 2 F + aq	= CoF_2aq + 125,4 (127,3) Cal,
Ni + 2 F + aq	= NiF_2aq + 122,8 (124,7) Cal,
Cu + 2 F + aq	= CuF_2aq + 89,6 Cal,
Ag + F	= AgF fest + 23,2 Cal,
Ag + F + aq	= AgFaq + 25,5 (27,2) Cal,
Tl + F + aq	= TlFaq + 50,7 (52,0) Cal,
Pb + 2 F	= PbF_2 gefällt + 105,2 Cal.

In den Fällen mit eingeklammerten Zahlen ist die erste Zahl aus der von Petersen gemessenen Neutralisationswärme der Base durch wäßrige Fluß-

säure mittels der von Thomsen angegebenen Zahlen für die Bildungswärme der Base, der gelösten Flußsäure und des Wassers berechnet, die zweite (eingeklammerte) Zahl unter Benutzung der entsprechenden Zahlen Berthelots.

Bezüglich der Frage, wie die eigenartigen Affinitätsverhältnisse des Fluors auf Grund seiner Stellung im periodischen System der Elemente zu deuten sind, sei auf die Ausführungen S. 3 in der Gruppenübersicht dieses Bandes verwiesen.

Physiologische Wirkungen. Der Geruch des Fluors erinnert an den der unterchlorigen Säure und des Stickoxyds; trifft es mit Wasserdampf zusammen, so kommt der Geruch des Ozons hinzu. Die Einatmung von Fluor bedingt Erkrankung der Nasenschleimhaut und der Bronchien. Auf der Haut ruft es Brandwunden hervor, die schlecht heilen.

Fluorwasserstoffgas und konzentrierte Flußsäurelösungen greifen die Haut ebenfalls sehr an, indem sie schmerzhafte Wunden verursachen. Nach Gallo[24a]) ist Waschen mit verdünnter Natronlauge kein hinreichendes Gegenmittel; die Oberfläche der Haut wird hart und darunter bilden sich Eiterungen. Gallo empfiehlt subkutane Injektion von sterilisierter 1 proz. Natronlauge als wirksames Gegenmittel. Auf alle Fälle ist die Verwendung von Gummihandschuhen beim Arbeiten mit Flußsäure unerläßlich. Schädliche Einwirkungen verdünnten Fluorwasserstoffgases auf die Atmungswege konnte Gallo während einer zweijährigen Arbeitszeit nicht beobachten.

Über die physiologische Wirkung der Fluoride war bisher nur wenig bekannt. Brandl und Tappeiner[94]) stellten an den Knochen und Zähnen eines mit Fluornatrium gefütterten, ausgewachsenen Hundes eine Anreicherung an Fluorcalcium fest. Von landwirtschaftlicher Seite aus ist bemerkt worden, daß die beim Flußsäureverfahren der Brennereien abfallende fluoridhaltige Schlempe, als Viehfutter verwandt, Verdickungen an den Bein- und Fußgelenken der Tiere hervorruft, doch herrschte bisher über diese Frage noch keine Klarheit. Neuere Versuche an wachsenden Hunden, die mit NaF (in täglichen Mengen bis zu 0,5 g) gefüttert wurden, haben ergeben, daß dadurch ausnahmslos Verdickungen und Auflagerungen am Knochensystem (an den physiologisch am meisten gebrauchten Teilen, Handgelenk, Schädel) sowie kariöse Veränderungen der Zähne auftreten; die Fluoride greifen also in den Stoffwechsel der beiden hauptsächlichsten Calciumträger des Organismus während ihres Wachstums ein (Rost[125])).

Die stark antiseptische und konservierende Wirkung der Flußsäure und ihrer Salze ist bereits seit langem bekannt, wissenschaftlich und mit Rücksicht auf die Praxis der Brennereibetriebe aber erst von Effront[113]), später von Maercker, Cluß u. a.[114]) erforscht worden. Nach diesen Untersuchungen ist die Flußsäure ein starkes Bakteriengift; auch das Wachstum der Hefe wird durch sie vermindert, doch kann dieser Einfluß durch „Gewöhnung" der Hefe weitgehend ausgeschaltet werden.

Verwendung. Fluor findet in Form von Flußsäure und deren Salzen eine Reihe sehr wichtiger Anwendungen. Diese entspringen zum großen Teil dem ungewöhnlich starken Lösungsvermögen der Flußsäure für viele Stoffe; dieses Lösungsvermögen beruht nur zum geringsten Teil auf der Stärke des Fluorwasserstoffs als Säure — HF ist durchaus keine starke Säure, wie dies in manchen technischen Schriften zu lesen ist —, sondern vor allem auf dem großen Komplexbildungsbestreben des Fluorions, seiner Neigung, mit zahlreichen Verbindungen zu löslichen Komplexfluoriden zusammenzutreten.

Von größter Bedeutung ist die Eigenschaft der Flußsäure, mit Kieselsäure oder Silicaten Kieselflußsäure zu liefern; da diese in der Hitze in Form von Fluorsilicium und Fluorwasserstoff verflüchtigt wird, bildet die Flußsäure ein vorzügliches Mittel zum Aufschluß schwerlöslicher Silicatverbindungen und wird als solches zu präparativen wie analytischen Zwecken allgemein angewandt. Der nämlichen Eigenschaft verdankt die Flußsäure ihre Verwendung als Ätzmittel des Glases. Gasförmiger Fluorwasserstoff ruft auf Glas matte, in Wasser gelöster durchsichtige Ätzungen hervor, doch lassen sich durch Zusatz von Ammoniumfluorid zur Flußsäure auch auf nassem Wege matte Ätzungen erreichen. Reinitzer[39]) führt die Mattierung auf die Bildung kleiner Kristalle von Kalium-, Natrium- und Calciumsalzen der Kieselfluorwasserstoffsäure zurück.

Große Mengen von Flußsäure dienen auch zum Entkieseln des Rohres, das für Stuhlgeflechte Verwendung finden soll.

Fluorwasserstoff und Fluorsilicium in Abgasen sind für die Umgebung der betreffenden Fabriken überaus schädlich und werden daher auf Natrium-, Aluminium- oder Magnesiumsilicofluorid verarbeitet, die dann als Härtungsmittel für Kalk- und Sandstein in den Handel kommen.

Nach Bohrungen zur Eröffnung von Erdöl- und Naturgasquellen soll verdünnte Flußsäure mitunter zur Gesteinsauflockerung Verwendung finden[100]).

In Eisengießereien werden zuweilen Spuren von Sand und Fe_3O_4 (Komplexbildung des Fe mit F!) von den Gußstücken mittels 1—2proz. Flußsäure weggelöst.

In der Seidenfärberei benutzt man die Flußsäure, um zu hoch beschwerter Seide je nach Wunsch einen Teil ihrer Beschwerung zu entziehen; hierbei spielt offenbar das große Lösungsvermögen der Flußsäure für die verschiedenen Beschwerungsmittel, z. B. Zinnverbindungen, Phosphate, Silicate u. a., eine Rolle.

Die stark antiseptischen Eigenschaften der Flußsäure und ihrer Salze, insbesondere des Fluorammoniums und des Fluoraluminiums finden in der Spiritusbrennerei Anwendung. Da die Flußsäure zwar die Entwicklung wilder Heferassen und der Bakterien hemmt, diejenige der normalen Hefezellen hingegen bei geeigneter Dosierung nur wenig abschwächt, wird sie bei der Hefereinzucht benutzt (Flußsäurehefe). In ähnlicher Weise ist ein Zusatz von Flußsäure zur Maische (etwa 5—10 g 30proz. Säure auf 1 hl) ein wirksames Mittel, um die Milchsäure- und Buttersäuregärung zu unterdrücken und gestattet bei niederer Maischtemperatur und mit bedeutender Malzersparnis zu arbeiten. Der mit Flußsäure gewonnene Alkohol ist sehr viel reiner als der ohne Flußsäure gewonnene. Gewöhnliche Hefe erleidet allerdings in der flußsäurehaltigen Maische eine Verringerung ihrer Gärkraft, nicht jedoch die Flußsäurehefe. Die Darstellung der Flußsäurehefe bildete daher eine wichtige Ergänzung des Flußsäuremaischverfahrens (Effront[113])). Das Verfahren hat jedoch in Deutschland, wo die Hauptmenge des Spiritus innerhalb kleinerer, landwirtschaftlicher Betriebe gewonnen wird, nur wenig Eingang gefunden.

Nachweis und Bestimmung. Freies Fluor läßt sich schon an seinem Geruch und an der großen Reaktionsfähigkeit erkennen. Mit Silicium reagiert es bei gewöhnlicher Temperatur unter Flammenerscheinung und Bildung von gasförmigem SiF_4. Zum Nachweis kleiner Mengen dienen das Austreiben

der Halogene aus den Chloriden, Bromiden und Jodiden der Alkalimetalle und die zur Bildung der leicht erkennbaren Flußsäure führende Zersetzung des Wassers. Die Flußsäure wird erkannt durch ihre Eigenschaft, Glas zu ätzen, wobei sie die Kieselsäure in flüchtiges SiF_4 verwandelt, das mit Wasser neben löslicher Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6, unlösliche Kieselsäure bildet. Die Reaktion ist überaus empfindlich und findet auch zur quantitativen Bestimmung der Flußsäure Anwendung (s. u.). Fluoride werden zur Austreibung von HF mit Schwefelsäure erhitzt. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion wird durch die Anwesenheit von Kieselsäure gestört; in diesem Falle muß die Kieselsäure erst abgetrennt und das Fluor in Fluorcalcium übergeführt werden. Der Aufschluß unlöslicher Fluoride, z. B. des Calciumfluorids, geschieht durch Schmelzen mit Na_2CO_3 und SiO_2 oder Silicaten, wobei lösliches Natriumfluorid gebildet wird. Bloßes Schmelzen mit Alkalicarbonat genügt erfahrungsgemäß zum vollständigen Aufschluß nicht, anscheinend muß das Calcium in der Schmelze durch Kieselsäure gebunden werden.

Zur quantitativen Bestimmung der Flußsäure sowie gelöster Fluoride kann die Schwerlöslichkeit des Calciumfluorids dienen. Man setzt der gegebenenfalls neutralisierten Lösung einen Überschuß von Natriumcarbonatlösung zu; durch Chlorcalciumlösung fällt man dann ein Gemisch von Calciumfluorid und -carbonat, das sich leichter filtrieren läßt als reines Fluorcalcium (H. Rose). Das Carbonat wird aus dem abgeschiedenen und geglühten Gemisch mit verdünnter Essigsäure gelöst und das Fluorcalcium im Platintiegel als solches und zur Kontrolle auch nach Überführung in Calciumsulfat zur Wägung gebracht. Neuerdings ist die Fällung des Fluors als PbFCl empfohlen worden; das Bleifluorchlorid ist namentlich in $PbCl_2$-haltigen Lösungen praktisch unlöslich (Starck[129])).

Alle anderen Bestimmungen des Fluors in seinen Verbindungen laufen auf seine Überführung in Siliciumfluorid oder in freie Flußsäure hinaus.

Zur Überführung des Fluors in Siliciumfluorid erhitzt man nach R. Fresenius[115]) die fein gepulverte Substanz mit feinem Quarz und konzentrierter Schwefelsäure auf 150—160° und leitet das SiF_4 durch einen Luftstrom in Absorptionsröhren mit Wasser, Natronkalk, Chlorcalcium und Schwefelsäure; die Gewichtszunahme des Absorptionsapparats ist gleich der entwickelten Menge SiF_4. Die Methode ist mehrfach modifiziert worden. Die Kompliziertheit der Absorptionsapparatur führte bald dazu, daß man die direkte Wägung des SiF_4 durch andere Bestimmungsmethoden ersetzte. Gasanalytische Verfahren zur Bestimmung des SiF_4 haben Oettel[116]) und Hempel und Scheffler[117]) angegeben. Einfacher ist es, das Siliciumfluorid in Wasser einzuleiten; es zersetzt sich dann unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselsäure. Erstere kann gewichtsanalytisch (Liversidge u. a.[118])) oder maßanalytisch (Stolba[97]), Penfield[100a]), Treadwell und Koch[100b])) bestimmt werden; auch die Bestimmung der gebildeten Kieselsäure ist vorgeschlagen worden (Bein[119])).

Zur Freimachung von Fluorwasserstoff aus Fluoriden werden diese mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Diese Methode ist nur bei Abwesenheit von Kieselsäure und Silicaten anwendbar. Soll eine direkte Bestimmung des Fluorwasserstoffs stattfinden, so muß der ganze Zersetzungsapparat aus Platin bestehen (Jannasch und Röttger[120])). Im allgemeinen begnügt man sich mit einem indirekten Verfahren: man ermittelt den „Ätzverlust", den die aus Glas gefertigten Zersetzungsapparate erleiden. Diese Methode ist noch

bei Anwesenheit sehr kleiner Mengen von Fluor anwendbar, so z. B. für die Bestimmung des Fluors in Knochenasche (Zalesky[121]), Wislicenus[122])). Das Verfahren von Wislicenus ist neuerdings von Sonntag[123]) weiter ausgearbeitet worden und gestattet nun, noch einen Gehalt von 3 mg CaF_2 in 1 g trockener Knochen in einfacher Weise zuverlässig zu ermitteln.

Wäßrige Flußsäurelösungen können alkalimetrisch titriert werden[76, 95a, 96]). Wegen der Schwäche der Flußsäure können Lackmus und Methylorange nicht als Indikatoren dienen; hingegen gibt das bereits für sehr viel kleinere H·-Ionenkonzentrationen empfindliche Phenolphthalein einen scharfen Umschlag. Selbstverständlich müssen alle quantitativen Operationen mit Flußsäurelösungen in Platin-, Kautschuk- oder paraffinierten Glasgefäßen vorgenommen werden.

Auch ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen von Fluorwasserstoff ist neuerdings angegeben worden (Steiger[124])). Es beruht auf der ausbleichenden Wirkung der Flußsäure auf eine mit Wasserstoffsuperoxyd gelb gefärbte Titansulfatlösung.

Bezüglich aller Einzelheiten der analytischen Methoden muß auf die einschlägigen Lehrbücher verwiesen werden.

Verbindungen des Fluors.

Fluorwasserstoff, (Flußsäure), HF. Sein Vorkommen in freiem Zustande ist selten. Matteucci[52]) fand ihn in Vesuvgasen.

Bildungsweisen: 1. Durch direkte Vereinigung der Elemente Wasserstoff und Fluor schon im Dunkeln ohne Energiezufuhr bei Temperaturen bis hinab zu —252,5°. 1 Volumen Wasserstoff + 1 Volumen Fluorgas geben 2 Volumina Fluorwasserstoffgas.

2. Durch Einwirkung freien Wasserstoffs auf Fluorverbindungen. Es lassen sich infolge der großen Verwandtschaft der beiden Elemente H und F z. B. Silberfluorid[53]) und Bleifluorid leicht reduzieren.

3. Durch Einwirkung von an Sauerstoff gebundenem Wasserstoff, d. i. Wasser auf Fluorverbindungen (Hydrolyse). Fluoride von Metalloiden, wie z. B. Jodpentafluorid und Phosphortrifluorid werden unter Bildung von Jodsäure oder phosphoriger Säure und Fluorwasserstoff zerlegt. Daneben können auch Additionsprodukte von Fluorwasserstoff an Fluoride, wie z. B. $xHF \cdot yPF_3$, fluorophosphorige Säuren nach Art der Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiF_6 und Borfluorwasserstoffsäure HBF_4 auftreten. Die Hydrolyse von Metallfluoriden erfordert oft die Anwendung von Wasserdampf und hohen Temperaturen — der Grad der Verwandtschaft der Metalle zum Fluor ist zu berücksichtigen —; dabei werden die Metalloxyde oft in Kristallform erhalten.

4. Durch Einwirkung von H·-Ionen auf Fluoride oder auf Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure. Diese werden z. B. leicht von Schwefelsäure oder Oxalsäure zerlegt. Chlorwasserstoff ist wegen seiner Flüchtigkeit hierzu nicht geeignet.

5. Durch Einwirkung von Fluor auf die Hydride der Elemente. In Betracht kommen hauptsächlich die Halogenwasserstoffe, das Wasser, der Schwefelwasserstoff, das Ammoniak, das Methan und dessen organische Derivate.

Sämtliche genannten Darstellungsweisen sprechen für eine außergewöhnlich große Affinität der beiden Elemente F und H zueinander.

Zur Darstellung wasserhaltiger Flußsäure destilliert man Cal-

ciumfluorid mit starker Schwefelsäure: $CaF_2 + H_2SO_4 = 2HF + CaSO_4$. Man arbeitet am besten in Bleigefäßen, da das sich bildende Bleifluorid einen weiteren Angriff der Gefäße verhindert. Luboldt[54]) empfiehlt 1 Teil CaF_2 und 2 Teile konz. H_2SO_4, also letztere im Überschuß, zu nehmen, um das Durchschmelzen des Apparates zu vermeiden und nach Beendigung der Destillation die erstarrte Reaktionsmasse besser entfernen zu können. Denselben Zweck verfolgt auch die Vorschrift Stuarts[55]), bei Anwendung von Platinretorten dem Flußspat die gleichen Mengen Gips zuzusetzen.

Rohe wasserhaltige Säure wird in Gefäßen aus Blei oder Guttapercha aufbewahrt. Vorteilhafter verwendet man solche aus Hartkautschuk. Reine Säure für analytische Zwecke wird auch in Paraffin- oder Ceresinflaschen verschickt.

Für die Reinigung der rohen Flußsäure ist zu berücksichtigen, daß ein etwaiger Gehalt des Flußspats an SiO_2 und Sulfiden zum Auftreten von H_2SiF_6 und H_2S führt. Pb kommt aus den Destillier- und Aufbewahrungsgefäßen in die Säure, Fe aus letzteren, wenn sie aus unreiner Guttapercha bestehen. Gore[56]) fällt zunächst das Blei mit H_2S als PbS, dann H_2SiF_6 mit K_2CO_3, dekantiert, entfernt H_2S durch Ag_2CO_3 und destilliert die Säure aus einem Bleiapparate mit Platinrohr. Thorpe und Hambly[57]) behandeln die Säure vor der Destillation mit $KMnO_4$ und fügen zum Destillat so viel KOH oder K_2CO_3, daß sich Kaliumhydrofluorid KHF_2 bildet, aus dem sie nach dem Trocknen durch Destillation die Flußsäure gewinnen. Moissan[58]) neutralisiert zunächst den vierten Teil eines Volums käuflicher Säure mit aus Hydrocarbonat gewonnenem Kaliumcarbonat, um H_2SiF_6 zu fällen, und destilliert dann das Ganze im Ölbade bei 120° aus einer Bleiretorte; da sich K_2SiF_6 hierbei nicht zersetzt, ist das Destillat frei von Silicium. Für analytische Zwecke möge ein Verfahren von Allen[59]) Erwähnung finden: In einem größeren Platintiegel werden gleiche Volumina käuflicher HF und konz. H_2SO_4 erhitzt. Die Dämpfe kondensieren sich an einer darübergestellten, mit kaltem Wasser gefüllten Platinschale und tropfen dann in einen das aufzuschließende Silicat enthaltenden, kleineren Platintiegel, der sich innerhalb des größeren Tiegels auf einem Untersatz von Blei befindet.

Weitere Apparate zur Reinigung von HF sind von Blount[59]) und von Hamilton[60]) angegeben. Die technischen Verhältnisse im Großbetriebe berücksichtigt eine Arbeit von Stahl[61]).

Bei der Darstellung reinen wasserfreien Fluorwasserstoffs nach dem Verfahren von Fremy[62]), das von Moissan oft angewendet wurde, wird von einer 40—50proz. wäßrigen Lösung von siliciumfreier Flußsäure ausgegangen. Die Hälfte eines abgemessenen Volumens wird mit reinem Kaliumcarbonat neutralisiert und dann mit der zweiten Hälfte vereinigt. Bei Anwendung von 1 oder 2 kg Säure kann man auch nach und nach die auf die Bildung von KHF_2 berechnete Menge K_2CO_3 unter Umrühren mit einem Silber- oder Holzstab eintragen. Es bilden sich bald kleine Kristalle und die Masse erstarrt zu einer durchsichtigen Gallerte. Nach dem Erkalten wird diese auf Leinwand gebracht und gepreßt, zwischen Fließpapier breit gedrückt und in dünnen Schichten in mit Rauschgold ausgelegten Kästen im Exsikkator über Alkali während mehrerer Tage im Vakuum getrocknet. Das in Büchsen von Weißblech aufbewahrte Kaliumhydrofluorid wird in einer ausgeglühten Platinretorte langsam erhitzt. Die zunächst übergehende geringe Menge wasserhaltiger Säure wird gesondert aufgefangen; nach dem Ansetzen der gutgekühlten Platinvorlage erhitzt man so stark, daß die Zersetzung von 400 g

KHF_2 ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunde in Anspruch nimmt. Für die Aufbewahrung empfiehlt sich eine Platinflasche an einem kühlen Orte.

Nach Gallo[24a]) soll man bei der Zersetzung des Hydrofluorids nur einen sehr kleinen Teil der theoretisch zu erwartenden Säuremenge, nach seinen Erfahrungen bestenfalls ungefähr 10 g aus 500 g Salz erhalten.

Zusammensetzung des Fluorwasserstoffs. Die Versuche, die Zusammensetzung durch direkte Vereinigung eines bestimmten Volums Fluor mit einem bekannten Volum Wasserstoff zu ermitteln, scheiterten an der Heftigkeit der Reaktion. Moissan[63]) ließ daher 1. ein bestimmtes Volum Fluor in einer graduierten Röhre auf Wasser einwirken und stellte das Volum des gebildeten Sauerstoffs, der zur Zerstörung des Ozons erhitzt wurde, und die Menge der gebildeten Flußsäure fest; 2. maß er die Menge Wasserstoffgas, die bei der Elektrolyse wäßriger Flußsäure abgeschieden ward, und die durch das entstehende Fluor (?) aus dem Wasser freigemachte Menge Sauerstoff. Er stellte dadurch fest, daß zu gleicher Zeit gleiche Volumina Wasserstoff und Fluor durch den Strom abgeschieden werden. Hierdurch wurde die Bildung und der Zerfall des Fluorwasserstoffs aus und in gleiche Volumina Wasserstoff und Fluorgas bewiesen.

Physikalische Eigenschaften des Fluorwasserstoffs. Fluorwasserstoff ist in Gasform wie in verflüssigtem Zustande farblos.

Dichte und Molekularzustand des gasförmigen Fluorwasserstoffs. Ein erster, mehr qualitativer Versuch zur Dichtebestimmung stammt von Gore[56]). Er erhitzte ein gemessenes Volum Wasserstoff mit einem geringen Überschuß geschmolzenen, wasserfreien Silberfluorids in einem Platingefäß und fand, daß 1 Vol. Wasserstoff von etwa 100° ungefähr 2 Vol. Fluorwasserstoff derselben Temperatur entsprachen, ein Befund, der zu der Formel HF führt.

Dichtebestimmungen bei niederen Temperaturen ergaben jedoch andere Resultate. Mallet[64]) fand das Gewicht von 4394,7 ccm Fluorwasserstoff bei 30,5° und 745,2 mm Druck zu 6,819 g. Hieraus berechnet sich eine Dampfdichte von 39,39 ($O_2 = 32$), was annähernd der bimolekularen Formel H_2F_2 (= 40,0) entspricht.

Daß Fluorwasserstoffgas mit steigender Temperatur mehr und mehr aus polymeren Formen in die einfache übergeht, zeigen die folgenden Dichtebestimmungen von Thorpe und Hambly[65]) deutlich:

Temp.	26,4°	27,8°	29,2°	32,0°	33,1°	33,8°	36,3°
Druck	756	763	762	754,5	770,5	767	751 mm
Dichte ($O_2 = 32$)	51,59	49,81	45,91	40,06	38,42	36,90	32,46
Temp.	38,7°	39,2°	42,8°	47,3°	57,5°	69,4°	88,1°
Druck	764	759	767,5	766	760	764	753,5 mm
Dichte ($O_2 = 32$)	29,70	29,17	26,47	23,95	21,45	21,13	20,75

Theoretische Dichte für HF = 20,01.

Während also bei Temperaturen unterhalb von 30° ein Teil des Gases noch höher als binär polymerisiert ist, wird bei 88° der Zerfall der höheren Molekelarten in einfache bereits ein nahezu vollständiger.

Die theoretische Auswertung der Dichtemessungen vom Standpunkt der chemischen Gleichgewichtslehre gestaltet sich, wie Baur[111]) gezeigt hat, überaus kompliziert; mit der Annahme dreier verschiedener Molekelarten kommt man nicht aus.

Flüssiger Fluorwasserstoff ist eine sehr dünnflüssige, bewegliche, farblose Flüssigkeit. Für die Dichte des flüssigen Fluorwasserstoffs fand Gore[56])

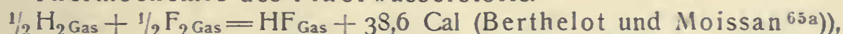
bei	11,1°	12,8°	13,6°
d_t^t	0,9922	0,9879	0,9885

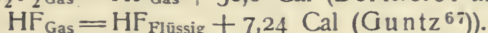
Der Siedepunkt liegt bei +19,4°. Aus diesem, im Verhältnis zu HJ (—25°), HBr (—73°) und HCl (—100°) sehr hohen Siedepunkt schließt Vernon[66]) auf eine Polymerisation der Flüssigkeitsmolekeln und auf eine zwischen H_2F_2 und H_4F_4 liegende Molekularformel des flüssigen Fluorwasserstoffs. Hierzu muß jedoch bemerkt werden, daß sich quantitative Schlüsse bezüglich des Assoziationsfaktors aus der Siedetemperatur allein nicht ziehen lassen. Immerhin ist es aus anderen Gründen nicht unwahrscheinlich, daß der Polymerisationsgrad des flüssigen Fluorwasserstoffs größer als 2 ist. Die Verdampfungswärme wurde von Guntz[67]) aus der Differenz der Lösungswärmen von gasförmigem und flüssigem HF zu 7240 cal für 1 Mol HF gefunden. Nun wurde oben gezeigt, daß gasförmiger Fluorwasserstoff bereits zwischen 20 und 30° ein mittleres Molekulargewicht zeigt, das bedeutend größer ist als das für H_2F_2 berechnete. Die wahre molare Verdampfungswärme (d. i. die Wärme, die bei der Entstehung von 1 Mol des Gases im Mittel verbraucht wird) ist also sicher noch größer als $2 \cdot 7240 = 14480$ cal. Bildet man mit diesem Minimalwert den Quotienten aus Verdampfungswärme und Siedetemperatur, so findet man $Q/T = 49{,}5$, während die Trouton-Nernstsche Regel[68a]) 21,4 verlangen würde. Die abnorme Höhe des Q/T-Wertes deutet darauf hin, daß ein Teil der Verdampfungswärme zu einer Depolymerisation komplizierterer Flußsäuremolekeln in H_2F_2-Molekeln verbraucht wird.

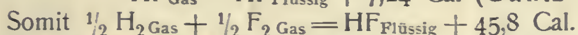
Flüssiger Fluorwasserstoff leitet die Elektrizität (vgl. n. S.) nur minimal.

Beim Eintauchen eines Gefäßes mit flüssigem Fluorwasserstoff in siedendes Äthylen erhält man festen Fluorwasserstoff[68]) in durchsichtigen Kristallen, die bei niederen Temperaturen weiß und undurchsichtig werden. Der Schmelzpunkt liegt bei —92,3°.

Thermochemie des Fluorwasserstoffs.


$^1/_2\,H_{2\,Gas} + {}^1/_2\,F_{2\,Gas} = HF_{Gas} + 38{,}6$ Cal (Berthelot und Moissan[65a])),


$HF_{Gas} = HF_{Flüssig} + 7{,}24$ Cal (Guntz[67])).


Somit $^1/_2\,H_{2\,Gas} + {}^1/_2\,F_{2\,Gas} = HF_{Flüssig} + 45{,}8$ Cal.

Fluorwasserstoff und Wasser sind zwischen 0° und 19,4° in allen Verhältnissen mischbar; konzentrierte Lösungen rauchen an der Luft, indem der verdampfende Fluorwasserstoff mit dem Wasserdampf der Luft eine Lösung von niedrigerem Dampfdruck bildet.

Für die Dichten 1—50 proz. Flußsäurelösungen bei 20° gibt Winteler[74]) folgende Tabelle:

HF Proz.	Dichte	HF Proz.	Dichte	HF Proz.	Dichte	HF Proz.	Dichte	HF Proz.	Dichte
1	1,003	11	1,041	21	1,076	31	1,106	41	1,133
2	1,007	12	1,045	22	1,079	32	1,109	42	1,136
3	1,011	13	1,049	23	1,082	33	1,112	43	1,138
4	1,014	14	1,052	24	1,086	34	1,114	44	1,141
5	1,018	15	1,055	25	1,089	35	1,117	45	1,143
6	1,023	16	1,059	26	1,092	36	1,120	46	1,146
7	1,027	17	1,062	27	1,095	37	1,122	47	1,149
8	1,030	18	1,066	28	1,098	38	1,125	48	1,152
9	1,035	19	1,069	29	1,101	39	1,127	49	1,154
10	1,038	20	1,072	30	1,104	40	1,130	50	1,157

Hill und Sirkar[101]) haben Dichtemessungen für zahlreiche Konzentrationen zwischen 0 und 100 Proz. bei 0° ausgeführt:

Proz. HF	100,00	95,02	91,03	88,75	85,06	76,93	73,80
d_4^0	1,0005	1,082	1,164	1,208	1,232	1,262	1,261
Proz. HF	63,17	56,70	45,35	28,45	21,40	12,10	6,10	0,00
d_4^0	1,247	1,230	1,172	1,110	1,085	1,047	1,028	0,9998

Die Dichte des Wassers wird also durch Flußsäurezusatz anfangs erhöht, erreicht bei etwa 75 Proz. ein Maximum und sinkt dann wieder auf etwa 1 herab. Einige Dichtebestimmungen derselben Autoren bei 18° s. w. u. Ältere Dichtemessungen findet man bei Eckelt[75]), jedoch ohne Temperaturangaben; bis 50 Proz. stimmen seine Werte mit denen von Hill und Sirkar nahe überein, seine Messungen an stärker konzentrierten Lösungen sind sicher fehlerhaft.

Lösungswärme. Bei der Auflösung von 1 Mol gasförmigen Fluorwasserstoffs in etwa 400 Mol H_2O werden nach Guntz[73]) bei 25° 11,8 Cal entwickelt. Guntz bestimmte auch einige Verdünnungswärmen bei 17°:

Anfangslösung	Endlösung	Entbundene Wärme
1 Mol HF wasserfrei	1 Mol HF + 400 Mol H_2O	+ 4,56 Cal
1 Mol HF + 0,50 Mol H_2O	1 „ HF + 400 „ H_2O	2,05 „
1 „ HF + 1,67 „ H_2O	1 „ HF + 400 „ H_2O	0,72 „
1 „ HF + 2,25 „ H_2O	1 „ HF + 400 „ H_2O	0,45 „
1 „ HF + 6,51 „ H_2O	1 „ HF + 400 „ H_2O	0,10 „
1 „ HF + 12,03 „ H_2O	1 „ HF + 400 „ H_2O	—

Petersen[106]) beobachtete bei 21,5° bei der Verdünnung von 1 Mol HF in 1 kg Lösung mit 1 kg H_2O eine Wärmeentwicklung von 0,111 Cal.

Für das elektrische Leitvermögen wäßriger Flußsäurelösungen liegen Messungen mehrerer Autoren vor.

Bei 0° fand Deussen[71a]) folgende Werte des molekularen Leitvermögens:

v	1	2	4	8	16	32	64	128
Λ	18,94	20,42	23,57	28,30	36,60	47,39	61,55	81,2

v	256	512	1024 l
Λ	105,8	135,8	173

Ebenfalls für 0° gelten die folgenden Angaben von Hill und Sirkar[101]), die ein großes Konzentrationsgebiet umfassen:

Proz. HF	v = l/Mol	$\varkappa \cdot 10^4$	Λ
0,484	4,112	55,1	22,61
2,48	0,7965	257,1	20,46
7,75	0,2493	793,6	19,77
15,85	0,1185	1601,3	18,96
29,83	0,0598	3060,1	18,30
41,00	0,0422	4195,6	17,71
50,97	0,0327	5297,0	17,31
61,66	0,02605	6299,7	16,40
71,73	0,02209	6782,5	14,98
78,05	0,02033	6739,2	13,70
84,27	0,01921	6325,9	12,15
90,20	0,01871	3324,7	6,22
95,84	0,01959	1513,2	2,96
100,0	0,01998	269,9	0,537

(Auszug aus der Originaltabelle.)

Dieselben Autoren fanden bei 18°:

Proz. HF	d_4^{18}	v = l/Mol	$\varkappa \cdot 10^4$	Λ
0,0037	—	527,3	2,5	131,83
0,0075	—	263,7	3,8	100,19
0,0151	—	131,8	5,0	65,91
0,0302	—	65,92	8,0	52,73
0,0605	—	32,96	12,3	40,53
0,1210	—	16,48	21,0	34,60
0,242	—	8,240	36,3	29,91
0,484	1,003	4,120	67,3	27,72
1,504	1,005	1,323	198,1	26,21
2,48	1,009	0,7993	314,6	25,14
4,80	1,017	0,4097	592,6	24,27
7,75	1,028	0,2510	962,8	24,17
15,85	1,058	0,1193	1852,8	22,09
24,47	1,087	0,0752	2831,5	21,29
29,83	1,103	0,0608	3411,4	20,73

Nach den Messungen von Hill und Sirkar ist der mittlere Temperaturkoeffizient der spez. Leitfähigkeit zwischen 0 und 18° $= \frac{1}{\varkappa_0} \cdot \frac{\varkappa_{18} - \varkappa_0}{18}$ für Konzentrationen unter 7,75 Proz. HF praktisch konstant gleich 0,0125.

Für 25° liegen Messungen des Leitvermögens von Ostwald, Fox und Deussen[78]) vor:

v	1	2	4	8	16	32	64	128	256
Λ_{Deussen}	24,46	26,17	29,88	36,21	46,37	60,8	80,7	106,7	140,8
Λ_{Ostwald}	—	—	29,6	35,8	44,3	59,5	78,6	104,7	138

v	512	1024
Λ_{Deussen}	181,5	230
Λ_{Ostwald}	177	224

v	2,51	5,02	10,04	20,08	40,16	160,64
Λ_{Fox}	24,8	31,2	38,2	54,3	68	120,3

v	642,54	1285
Λ_{Fox}	189	239

Der Verlauf der Leitfähigkeitskurve von Fox ist kein so glatter wie der der beiden andern Kurven (Deussen).

Die Leitfähigkeitsangaben von Kremann und Decolle[78]) (Temperatur?) sind, wie Bruni, Pellini und Pegoraro[89]) ausführen, fehlerhaft. Pellini und Sandonnini[126]) fanden in guter Übereinstimmung mit Ostwald bei 25°:

v	1	32	64	128	256
Λ	21,4	60,1	78,7	103,9	138,2

Zur Bestimmung des mittleren Temperaturkoeffizienten α der Leitfähigkeit zwischen 26° und 40° ermittelte Arrhenius[82]) einige Werte des Leitvermögens bei diesen Temperaturen:

Mol/l	Λ_{26}*)	Λ_{40}*)	$\alpha_{33} \cdot 10^4$
0,2	31,8	33,8	45
0,05	51,3	53,8	37
0,01	100,8	107,0	45
0,002	188	193	68
1 : ∞	401	478	156

*) Im Original sind die Werte von Λ in rez. Hg-Einheiten angeführt; sie sind hier mit dem Faktor 10630 in rez. Ohm umgerechnet.

Aus einem Vergleich der Leitfähigkeitswerte der Flußsäure und einer starken Mineralsäure, z. B. Salzsäure, bei gleichen Verdünnungen ersieht man leicht, daß die Flußsäure nur eine ziemlich schwach ionisierte Säure sein kann:

v	4	16	64	256	$t = 25^0$
Λ_{HCl}	366	386	399	403	(Ostwald)
Λ_{HF}	29,6	44,3	78,6	138	

Über den **Molekular- und Ionisationszustand** der gelösten Flußsäure finden sich in der Literatur der letzten zwei Jahrzehnte mannigfache Vermutungen und Schlüsse. Kryoskopische Versuche von Paternò und Peratoner[77]) führten infolge irrtümlicher Deutung zu dem Ergebnis, daß in nicht zu verdünnten Lösungen die Molekelart $(HF)_2$ als vorherrschend anzunehmen sei. Die Verfasser fanden nämlich, daß die Gefrierpunktserniedrigungen wäßriger Flußsäurelösungen nur etwa halb so groß seien wie diejenigen gleich konzentrierter Salzsäurelösungen. Da sie zur Zeit der Veröffentlichung ihrer Versuchsergebnisse (1890) von der starken Ionenspaltung der Salzsäure und deren osmotischer Wirksamkeit noch keine Kenntnis hatten, mußten sie somit für die Flußsäure die doppelte Molekulargröße folgern. Auf diesen Irrtum machten zuerst Ostwald[77]), später Bruni, Pellini und Pegoraro[89]) aufmerksam.

In der folgenden Tabelle sind in den drei ersten Spalten die Originalangaben von Paternò und Peratoner wiedergegeben. Da die Autoren ihre Konzentrationsangaben, wie aus den von ihnen errechneten molaren Depressionen hervorgeht, in Prozenten, und zwar anscheinend in gHF auf 100 g Lösungsmittel ausdrücken*), sind zum Vergleich noch in der 4. Spalte die mit HF = 20 berechneten Normal-Konzentrationen in Mol/l angeführt worden. Die 5. Spalte enthält den van't Hoffschen Faktor $i = \frac{\text{Molare Depression}}{18{,}58}$:

Proz. HF	Δ	Mol-Erniedr.	Mol/lit	i
0,114	0,08°	14,00	0,057	0,75 (?)
0,184	0,18°	19,56	0,092	1,05
0,252	0,26°	20,62	0,126	1,11
0,532	0,54°	20,30	0,266	1,09
0,782	0,75°	19,18	0,391	1,03
0,988	0,955°	19,32	0,495	1,04
1,492	1,38°	19,30	0,741	1,04
2,002	1,88°	18,78	0,992	1,01
4,663	4,55°	19,50	2,28	1,05
4,965	4,94°	19,80	2,42	1,07
5,765	5,89°	20,42	2,80	1,10

Als völlig abweichend von diesen Werten erweist sich das Resultat einer einzelnen Messung Abeggs[87]), welcher den Gefrierpunkt der 0,533 n-Lösung zu $-0{,}528^0$ angibt; vielleicht liegt hier ein Irrtum vor**).

*) Dies scheint von Bruni, Pellini und Pegoraro übersehen worden zu sein.

**) Im Zusammenhang mit dieser Messung finden sich noch Angaben über Gefrierpunkte von HF-, H_3BO_3-Mischungen, deren Deutung sich bedeutend erleichtern würde, wenn man den Δ-Wert für die 0,533 n HF-Lösung nach Paternò und Peratoner benutzt. Wäre die von Abegg gemessene Lösung nicht 0,533, sondern $\frac{1}{2} \cdot 0{,}533$ n gewesen, so wäre die Übereinstimmung vorzüglich.

Diese i-Werte lassen sich am leichtesten durch die Annahme eines einfachen Molekularzustandes und geringer Ionisation der im Wasser gelösten Flußsäure deuten. Von anderen Autoren sind insbesondere noch Jaeger[88]) und Abegg, Fox und Herz[87]) für die Existenz von Doppelmolekeln in wäßrigen HF-Lösungen eingetreten; auf ihre Ausführungen soll weiter unten näher eingegangen werden.

Eng verknüpft mit der Frage nach der Assoziation der Flußsäure ist naturgemäß diejenige nach ihrer Basizität. Sicherlich hat die Existenz recht stabiler Hydrofluoride, wie des Lithium- und Kaliumhydrofluorids, nicht wenig dazu beigetragen, daß die bimolekulare Formel der Flußsäure längere Zeit allgemein als richtig anerkannt wurde. Auch thermochemische Messungen Thomsens[86]) lieferten Andeutungen für die zweibasische Natur der Flußsäure; bei der Neutralisation von 2HF in wäßriger Lösung mit 2LiOH liefert nämlich das erste Mol Alkali eine etwas geringere Wärmetönung als das zweite, der Neutralisationsprozeß scheint also in zwei Phasen zu verlaufen. Ein ähnliches Ergebnis glaubten Bruni, Pellini und Pegoraro[89]) der Leitfähigkeitstitration entnehmen zu können. Bei der Neutralisation einer Flußsäurelösung von v = 173 l/Mol mit Kalium-, Natrium- oder Ammoniumhydroxyd erreichte die spez. Leitfähigkeit in allen Fällen ein Minimum, sobald die Lösung auf 1 Mol HF $^1/_2$ Mol Alkali enthielt. Dann stieg die Leitfähigkeit wieder langsam an; war das Verhältnis 1 : 1 erreicht, so zeigte die Kurve eine Richtungsänderung; bei den starken Alkalien stieg sie dann steiler, bei Ammoniak flacher an. Die Flußsäure sollte sich danach bei der Neutralisation wie eine zweibasische Säure verhalten, die aus der Kombination zweier einbasischer Säuren besteht, von denen die eine stark, die andere schwach ist.

Leitfähigkeitstitrationen, die Pellini und Sandonnini[127]) später bei anderen Verdünnungsgraden (v = 1, 32, 64, 128, 256) ausführten, zeigten jedoch, daß der obige Schluß nicht aufrecht zu erhalten ist. Das Zusammenfallen des Leitfähigkeitsminimums bei v = 173 mit dem Titrationspunkt KOH : HF = 1 : 2 ist nur ein Zufall; in verdünnteren Säuren liegt das Minimum bei größerem KOH/HF-Verhältnis, während es sich mit steigender Konzentration im umgekehrten Sinne verschiebt:

v	1	32	64	128	256
Minimum bei	(0,06)	0,15	0,22	0,38	0,55 Mol KOH/1 Mol HF.

Wie Bruni[128]) und seine Mitarbeiter theoretisch und experimentell zeigen konnten, ist das Auftreten solcher Leitfähigkeitsminima bei der Neutralisation schwacher oder mittelstarker Säuren mit starken Basen eine ganz allgemeine Erscheinung. Lage und Verschiebung der Minima stehen in einfachem gesetzmäßigem Zusammenhang mit der Affinitätskonstante der betreffenden Säure und den Beweglichkeiten der beteiligten Ionenarten; stöchiometrische Bedeutung kommt ihnen somit nicht zu. Die Flußsäure ist also, soweit man überhaupt aus diesen Versuchen einen Schluß ziehen kann, eine einbasische Säure.

Dazu paßt auch, daß die neutralen Fluoride durchaus den Charakter binärer Salze tragen, wie man z. B. aus dem Zuwachs ihrer Molekularleitfähigkeiten zwischen v = 32 und v = 1024 erkennt. Es ist nach Walden[78]) bei 25°:

	v	Λ_v	
Für NaF	32 1024	93,0 104,0	$\Delta = 11{,}0$
„ KF	32 1024	114,7 126,1	$\Delta = 11{,}4$

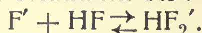
während die gleiche Differenz für NaCl 13,0, für KCl 13,4 beträgt.

Der entsprechende Zuwachs für die Fluoride bei 18° ergibt sich aus Messungen von Kohlrausch und v. Steinwehr[78]) zu etwa 9.

Ebenso läßt das kryoskopische Verhalten von KF (W. Biltz und Julius Meyer[84])) und RbF (Eggeling und Julius Meyer[85])) keinen Zweifel über die binäre Ionenspaltung dieser Salze.

Zu andern Ergebnissen gelangte jedoch Deussen[71a]) auf Grund von Leitfähigkeitsbestimmungen und Messungen der H·-Ionenkonzentration wäßriger Flußsäurelösungen mit Hilfe der Methode der Rohrzuckerinversion. Will man die Flußsäure auf Grund ihrer Stärke unter die übrigen näher erforschten Säuren einreihen, so begegnet man eigenartigen Schwierigkeiten. Die aus der Leitfähigkeit berechnete Dissoziationskonstante zeigt mit zunehmender Konzentration einen erheblichen Anstieg (vgl. unten). Einfach durch Vergleich der Leitfähigkeiten beurteilt, scheint die Flußsäure etwas schwächer als die Monochloressigsäure zu sein, wie Ostwald hervorhebt. Aber diesem Schluß kommt nach Deussen nur bedingte Richtigkeit zu: mit zunehmender Konzentration rücken die Leitfähigkeitswerte beider Säuren einander immer näher, für etwa v = 4 l werden die Leitfähigkeiten einander gleich und bei noch höheren Konzentrationen erweist sich die Flußsäure als die stärkere Säure. Dasselbe ergibt sich aus den Inversionsmessungen Deussens. Aber auch keinem der sonstigen bekannten Typen des Leitfähigkeitsverlaufs (Essigsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure) schließt sich die Flußsäure an. Deussen folgert daher, „daß die Flußsäure weder eine ausgesprochen einbasische, noch ausgesprochen zweibasische Säure vorstellt; sie nimmt eine Zwischenstellung ein.“

Alle diese Beobachtungen lassen sich nach Pick*) qualitativ und quantitativ deuten, wenn man folgende, die bisherigen Deutungen einheitlich zusammenfassende Annahme macht: „Das Fluorion besitzt eine gewisse Tendenz zur Komplexbildung mit dem Neutralteil HF:



$$F' + HF \rightleftarrows HF_2'.$$

Die Bildungskonstante dieses Komplex-Ions

$$K = \frac{[HF_2']}{[F'][HF]}$$

ist nicht sehr groß, so daß eine nennenswerte Hydrofluoridbildung nur dann eintreten kann, wenn sowohl HF wie F' in nicht zu kleinen Konzentrationen vorliegen. Eine Assoziation der F'-Ionen unter sich oder der HF-Molekeln unter sich findet dagegen nicht in merklichem Grade statt.“

Qualitativ ergibt sich hieraus, daß in einer Flußsäurelösung die Ionenart HF_2' gegenüber HF keine sehr große Rolle spielen kann. Denn, wie die Leitfähigkeitsmessungen unabhängig von jeder quantitativen Diskussion lehren, ist die Ionenspaltung der Flußsäure selbst für v = 32 noch eine ziemlich geringe, schätzungsweise etwa 15 Proz. Somit wird in dem für die Hydrofluoridbildung maßgebenden Produkte [F'] [HF] der erste Faktor nur einen

*) Privatmitteilung.

kleinen Betrag annehmen können. — In noch viel geringerem Maße kann in Lösungen der neutralen Alkalifluoride Hydrofluoridbildung eintreten, da hier der Faktor [HF] praktisch verschwindet*). Auf Grund der obigen Voraussetzung muß sich also die Flußsäure für sich in verdünnter Lösung nahezu, in den Lösungen ihrer neutralen Alkalifluoride völlig wie eine einbasische Säure verhalten. Anders hingegen bei unvollständiger Neutralisation durch Alkali. Mit zunehmender Neutralisation wächst ja infolge der starken Ionisation der Alkalisalze die Konzentration an F'-Ionen, die nunmehr unter Innehaltung des obigen Gleichgewichtes mit unverbrauchtem HF zu Hydrofluoridion HF_2' zusammentreten. Die Hydrofluoridbildung muß ihr Optimum erreichen, wenn auf 1 Mol HF $^1/_2$ Mol Alkali zugesetzt ist. Bei weiterem Zusatz von Alkali wird infolge des Verbrauchs von Flußsäure das Hydrofluoridion wieder aufgespalten.

Zur quantitativen Prüfung der obigen Annahme kann man nach Pick die Leitfähigkeitsmessungen an Flußsäurelösungen zum Ausgangspunkt wählen. Berechnet man aus den beobachteten Molekularleitfähigkeiten in gewohnter Weise die Dissoziationskonstante der Flußsäure

$$K_{HF} = \frac{\Lambda_v^2}{(\Lambda_\infty - \Lambda_v)\cdot\Lambda_\infty\cdot v},$$

so findet man mit zunehmender Konzentration einen sehr erheblichen Anstieg der Konstante:

$t = 25^0$

v	1	2	4	8	16	32	64	128
Λ_v	24,46	26,17	29,6	35,8	44,3	59,5	78,6	104,7
$K_{HF}\cdot 10^3$	4,10	2,41	1,50	1,12	0,87	0,82	0,76	0,735

v	256	512	1024
Λ_v	138	177	224
$K_{HF}\cdot 10^3$	0,72	0,70	0,71

Die Werte für $v = 1$ und $v = 2$ sind von Deussen gemessen, die übrigen sind der Tabelle von Ostwald entnommen. Für Λ_∞ wurde der Wert 397,5 benutzt, indem $l_{H^\cdot} = 344$ (Mittel zwischen Kohlrausch und Drucker) und $l_{F'} = 53{,}5$ (vgl. S. 23) gesetzt wurde.

Zwischen $v = 1$ und $v = 128$ ändert sich also die auf gewöhnliche Weise berechnete Verdünnungskonstante der Flußsäure etwa im Verhältnis 6 : 1. Von $v = 128$ bis $v = 1024$ ist jedoch kein wesentlicher Gang der Konstante mehr zu verzeichnen, die Werte scheinen um einen Mittelwert zu schwanken. Im Sinne der obigen Ausführungen wird der Gang von K_{HF} so zu deuten sein, daß in den stärker konzentrierten Lösungen der schwachsaure Charakter der Flußsäure durch Komplex-(Hydrofluorid-)bildung eine merkliche Verstärkung erfährt. Da der Bruchteil der komplexen Ionen gemäß der Gleichung

$$\frac{[HF_2']}{[F']} = K\cdot[HF]$$

mit abnehmender Konzentration der Flußsäure mehr und mehr zurückgehen muß, so wird man es in verdünnteren Lösungen schließlich nur mit der gewöhnlichen Ionisation der Flußsäure zu tun haben. Dies scheint von $v = 128$ an der Fall zu sein, wie das Konstantwerden des Ausdruckes für K_{HF} lehrt.

*) Nur im Falle einer merklichen hydrolytischen Spaltung der Salze könnte [HF] einen meßbaren Betrag erreichen, doch trifft diese Voraussetzung, wie Erfahrung und Rechnung (s. u.) lehren, für die Lösungen der Alkalifluoride bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu.

Im folgenden soll daher für die wahre Konstante der Flußsäuredissoziation der Mittelwert der vier letzten Zahlen für K_{HF} benutzt werden:

$$K_{HF} = \frac{[H^{\cdot}] \cdot [F']}{[HF]} = 7{,}2 \cdot 10^{-4} \text{ bei } 25^0 \text{ (Pick).}$$

Nach diesem Wert der Konstante K_{HF} ist die Flußsäure etwa dreimal so stark als die Ameisensäure ($2{,}1 \cdot 10^{-4}$) und etwa halb so stark wie die Monochloressigsäure ($15{,}5 \cdot 10^{-4}$); von den bekannteren Säuren steht ihr die Zitronensäure ($8{,}2 \cdot 10^{-4}$) sehr nahe. Diese Einordnung hat jedoch nur für hohe Verdünnungen Gültigkeit; denn in konzentrierteren Lösungen tritt infolge von Komplexbildung eine solche Verstärkung der Flußsäure ein, daß sich das Verhältnis zwischen ihr und Monochloressigsäure umkehrt.

Wäre nun der numerische Wert der Komplexbildungskonstante K ebenfalls bekannt, so könnte man mit Hilfe der vier Gleichungen

$$K_{HF} = \frac{[H^{\cdot}] \cdot [F']}{[HF]} \qquad K = \frac{[HF_2']}{[F'] \cdot [HF]}$$

$$[H^{\cdot}] + [HF_2'] + [HF] = c \qquad [H^{\cdot}] = [HF_2'] + [F']$$

die Konzentrationen sämtlicher Ionen- und Molekelarten in einer Lösung von der analytischen Konzentration c berechnen. Mit Hilfe der Beweglichkeitszahlen der drei Ionenarten ließe sich dann die Äquivalentleitfähigkeit der betreffenden Lösung herleiten:

$$\Lambda_v = v(l_{H^{\cdot}} \times [H^{\cdot}] + l_{F'} \times [F'] + l_{HF_2'} \times [HF_2']).$$

Umgekehrt aber muß es auch möglich sein, mit Hilfe der gemessenen Äquivalentleitfähigkeit einer der konzentrierteren Lösungen die Konstante K zu berechnen (5 Gleichungen, 5 Unbekannte), wenn man die Beweglichkeiten aller drei Ionenarten als bekannt annimmt. Für die Beweglichkeit des Hydrofluoridions liegen zwar keine Messungen vor, doch dürfte sie nach sonstigen Erfahrungen kaum erheblich von derjenigen des F'-Ions abweichen. Überdies ist der Wert von $l_{HF_2'}$ für die folgenden Berechnungen nur von untergeordneter Bedeutung, ein Schwanken um 20 Proz. macht für die Gesamtleitfähigkeiten nur wenig aus, wie weiter unten gezeigt werden wird; nicht das Entstehen von Hydrofluoridionen als solchen vermehrt die Leitfähigkeit, sondern der damit, wie leicht ersichtlich, verbundene Zuwachs an $H^{\cdot}$-Ionen. Setzt man

$$l_{H^{\cdot}} = 344 \qquad l_{F'} = 53{,}4 \qquad l_{HF_2'} = 50$$

und benutzt das erste der Ostwaldschen Wertepaare

$$v = 4 \qquad \Lambda_4 = 29{,}6,$$

dann findet man als geeigneten K-Wert

$$K = \frac{[HF_2']}{[F'][HF]} = 5{,}5.$$

Die umgekehrte Rechnung ergibt dann $\Lambda_4 = 29{,}7$. Würde man mit demselben Wert von K, aber mit $l_{HF_2'} = 40$ rechnen, so ergäbe sich Λ_4 zu 29,3; der Wert von $l_{HF_2'}$ ist also bereits bei $v = 4$ und a fortiori bei höheren Verdünnungen von sehr geringem Einfluß, die einzig maßgebenden Konstanten sind K und K_{HF}. Mit Hilfe der vier Gleichungen

$$\frac{[H^{\cdot}][F']}{[HF]} = 7{,}2 \cdot 10^{-4} \qquad \frac{[HF_2']}{[F'][HF]} = 5{,}5$$

$$[H^{\cdot}] + [HF_2'] + [HF] = c \qquad [H^{\cdot}] = [HF_2'] + [F']$$

wurde nun von Pick die Ionisationsverteilung in sämtlichen Lösungen, deren Leitfähigkeit von Ostwald gemessen worden ist, sowie in den Lösungen

v = 1 und v = 2, für die Messungen von Deussen vorliegen, berechnet, alsdann

$$\Lambda_v = v\,(344[H^\cdot] + 53{,}5[F'] + 50[HF_2'])$$

ermittelt und mit den beobachteten Werten von Λ_v verglichen. Die Resultate enthält die folgende Tabelle.

v	c	[HF]	[H·]	[F']	[HF_2']	Λ berechn.	Λ beob.
1	1	0,888	0,0612	0,0104	0,0508	24,2	24,45
2	0,5	0,444	0,0330	0,00965	0,0233	26,1	26,15
4	0,25	0,221	0,0188	0,0085	0,0103	29,7	29,6
8	0,125	0,109	0,0112	0,0070	0,00420	35,5	35,8
16	0,0625	0,0538	0,00708	0,00546	0,00162	44,9	44,3
32	0,0313	0,0261	0,00465	0,00406	0,000585	59,0	59,5
64	0,0156	0,0123	0,003075	0,00288	0,000195	78,4	78,6

Die Übereinstimmung der berechneten und der beobachteten Λ-Werte ist eine recht befriedigende.

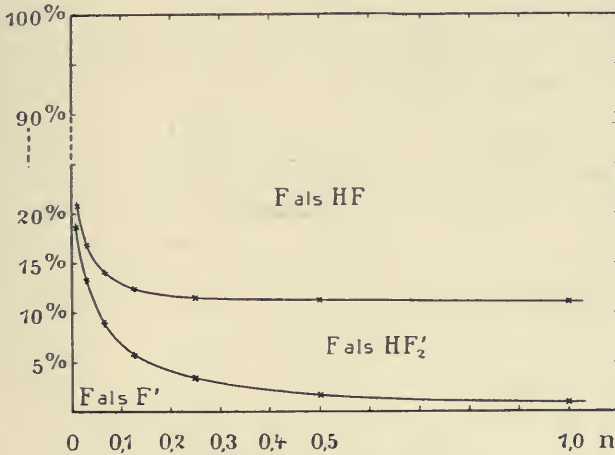


Fig. 1. Konstitution wäßriger Flußsäurelösungen.

Auf Grund der obigen Berechnungen wurde die Fig. 1 gezeichnet; sie gibt ein anschauliches Bild der Ionisationsverhältnisse wäßriger Flußsäurelösungen und ihrer Änderung mit der Konzentration. Als Abszissen sind die Gesamtkonzentrationen in Mol/l eingetragen. Die Ordinaten der unteren Kurve stellen die Menge der F'-Ionen, ausgedrückt in Proz. der analytischen HF-Konzentration, dar, darüber sind zur Konstruktion der oberen Kurve die Mengen F, die als HF_2' in der Lösung sind, ebenfalls in Proz. von Gesamt-HF aufgetragen; der Abstand der oberen Kurve von der Abszissenachse veranschaulicht also die gesamte Menge von F, welche sich, sei es als Fluorid, sei es als Hydrofluorid, in Ionenform befindet; mithin entspricht der Abstand dieser Kurve von der Horizontalen für 100 Proz. dem Gehalt der Lösung an undissoziiertem HF.

Man ersieht aus dem Kurvenbild, daß mit sinkender Konzentration eine Aufspaltung der Hydrofluoridionen zugunsten der F'-Ionenbildung, und zwar besonders rasch von etwa 0,3 n-Säure ab, eintritt. Der Prozentgehalt an undissoziiertem HF nimmt erst unterhalb etwa 0,1 n rasch ab, bei höheren Kon-

zentrationen bleibt er in einem weiten Intervall nahezu konstant, während doch gleichzeitig das Verhältnis HF_2'/F' nicht unerhebliche Änderungen erleidet.

Eine 1-normale Flußsäure ist danach zu rund 6 Proz. ionisiert, wobei die Anionen aus 5 Proz. Hydrofluorid- und 1 Proz. einfachen Fluorionen gebildet werden.

Man kann die Berechnung der [H·]-Konzentration verdünnter Flußsäure auch auf einem andern Wege, nämlich mit Hilfe der Inversionsmessungen von Deussen durchführen. Es bedeute k_c^{HF} die Inversionskonstante c-normaler Flußsäure für 25proz. Rohrzuckerlösung und C_c^{HF} ihren auf die Einheit der Konzentration bezogenen Wert

$$C_c^{HF} = k_c^{HF} \cdot \frac{1}{c}.$$

Deussen fand für

t = 25°

c =	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005	Mol/l
v =	2	10	20	100	200	l/Mol
k^{HF} =	2,85	0,74	0,47	0,185	0,10	
C^{HF} =	5,7	7,4	9,4	18,5	20,0.	

Für 0,5n-Monochloressigsäure fand Deussen unter den gleichen Bedingungen in Übereinstimmung mit Ostwald:

$$k^{CH_2ClCOOH} = 2{,}35.$$

Die H·-Ionenkonzentration der 0,5n Monochloressigsäure berechnet sich aus ihrer Dissoziationskonstante ($1{,}55 \cdot 10^{-3}$) zu [H·] = 0,027 Mol/l. Somit ist die H·-Ionenkonzentration einer Lösung von der Inversionskonstante k (bei 25°)

$$[H^\cdot] = \frac{0{,}027 \cdot k}{2{,}35} = 0{,}0115\ k$$

So ergibt sich aus den Messungen von Deussen für HF von der Konzentration

c	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005	Mol/l
[H·]	0,0328	0,0085	0,0054	0,00212	0,00115	„ .

Für c = 0,5 folgt also

nach der Inversionsmethode [H·] = 0,0328

„ „ Leitfähigkeitsmethode [H·] = 0,0330.

Die Übereinstimmung der beiden voneinander ganz unabhängigen Rechnungsweisen ist also in diesem Konzentrationspunkte vorzüglich. Bei kleineren Konzentrationen bleiben die Inversionswerte ein wenig hinter den Leitfähigkeitswerten zurück, wie das nachstehende Kurvenbild (Fig. 2) lehrt.

Als Abszissen sind, um die Figur übersichtlicher zu machen, nicht die Konzentrationen selbst, sondern ihre Logarithmen, als Ordinaten der proz. Bruchteil der Gesamtsäure, der in Form von H·-Ionen vorhanden ist (entsprechend dem Dissoziationsgrad bei einfach dissoziierenden Säuren), also der Wert 100 [H·]/c aufgetragen. Die Übereinstimmung muß als gut bezeichnet werden, wenn man bedenkt, daß die Berechnungen von [H·] aus den Inversionskonstanten eigentlich nicht für HF in reinem Wasser, sondern für HF in 25proz. Zuckerlösung Gültigkeit haben. Der Einfluß des letzteren Umstandes dürfte bei der gewählten Rechnungsweise nur für c = 0,5 eliminiert sein.

Nachdem auf diese Weise ein quantitatives Bild der Ionisationsverhältnisse der Flußsäure gewonnen ist, wird es leicht verständlich, daß die Methode der Leitfähigkeitstitration (vgl. S. 35) für den mehrbasischen

Charakter der Flußsäure unmöglich deutliche Anzeichen liefern konnte. Eine einfache Rechnung lehrt, daß für $v = 173$ (Messungen von Pellini und Pegoraro) beim Titrationspunkt KOH : HF = 1 : 2 nur etwa 1 Proz. des gesamten F in Form von HF_2' zugegen ist. Bei höheren Konzentrationen (z. B. $v = 1$) wird allerdings der relative Gehalt an HF_2' größer, aber auch hier kann die Kurve der Leitfähigkeitstitration die Gebiete der HF_2'-Bildung und des HF_2'-Zerfalls nicht in scharfer Abgrenzung zeigen, da die Beweglichkeiten von F' und HF_2' nur wenig verschieden sind und ein Verbrauch von

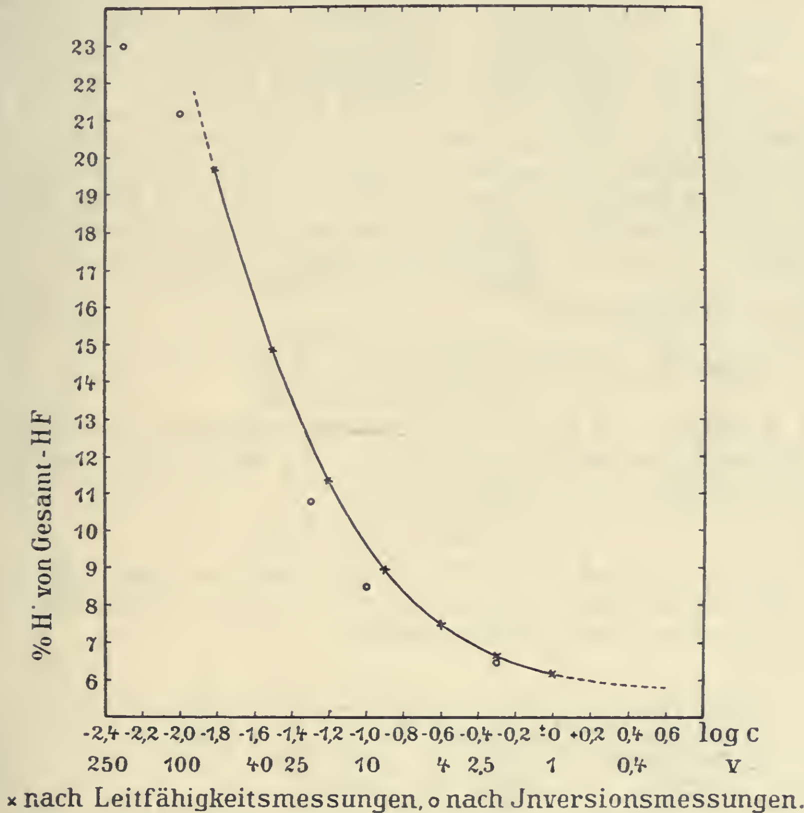
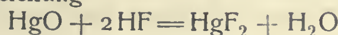


Fig. 2. H·-Konzentration wäßriger Flußsäurelösungen.

undissoziiertem HF zur Komplexbildung wegen dessen großen Überschusses nur wenig zum Ausdruck kommt.

Es bleibt noch zu erörtern, wie sich die Ergebnisse, zu denen A. Jaeger[88]) bei seinen Versuchen über die Löslichkeit von Quecksilberoxyd in Flußsäure gelangte, von dem nunmehr gewonnenen Standpunkte aus deuten lassen. Jaeger fand, daß die Löslichkeit des Quecksilberoxyds in Flußsäure ziemlich geradlinig mit der Konzentration der angewandten HF ansteigt. Würde die Auflösung nach der Gleichung

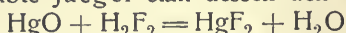


$$HgO + 2\,HF = HgF_2 + H_2O$$

verlaufen, so müßte beim Sättigungszustande

$$[HgF_2] = k[HF]^2$$

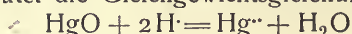
sein; da aber $[HgF_2]$ proportional der Konzentration des angewandten HF gefunden wurde, so glaubte Jaeger statt dessen den Vorgang



$$HgO + H_2F_2 = HgF_2 + H_2O$$

und die Flußsäure als bimolekular annehmen zu müssen.

Abgesehen davon, daß bei der Betrachtung des Gleichgewichtszustandes nicht die Konzentration der angewandten, sondern der noch freien Säure in Rechnung zu ziehen ist, muß gegen die obigen Schlüsse schon darum Bedenken erhoben werden, weil ihnen stillschweigend die sehr unwahrscheinliche Annahme zugrunde liegt, daß Quecksilberfluorid in seinen verdünnten Lösungen praktisch gar nicht ionisiert sei. Viel wahrscheinlicher ist jedoch eine starke Ionisation des Quecksilberfluorids (vgl. dieses Handb. II, 2, S. 612). Überdies wird ja nach den obigen Ausführungen in den stärker konzentrierten HF-Lösungen das Quecksilber nicht nur als Fluorid, sondern zum Teil auch als Hydrofluorid in Lösung gehen. Um die Übereinstimmung der Löslichkeitsergebnisse von Jaeger mit unseren Annahmen über den Molekularzustand der Flußsäure annähernd zu prüfen, möge die sicherlich zu weitgehende Annahme gemacht werden, daß alles gelöste Quecksilber als Mercuriion in der Lösung sei. Dann lautet die Gleichgewichtsgleichung einfach



$$HgO + 2H^{\cdot} = Hg^{\cdot\cdot} + H_2O$$

und im Gleichgewicht ist

$$[Hg^{\cdot\cdot}] = k \cdot [H^{\cdot}]^2.$$

Es wird dann das Löslichkeitsprodukt von HgO

$$L = [Hg^{\cdot\cdot}][OH']^2 = k \cdot k_w{}^2.$$

Zur Berechnung von L muß also zunächst die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration der Gleichgewichtslösungen berechnet werden. Dies geschah ähnlich wie früher, nur trat an Stelle der Neutralitätsgleichung

$$[H^{\cdot}] = [HF_2'] + [F']$$

die neue
$$[H^{\cdot}] = [HF_2'] + [F'] - 2[Hg^{\cdot\cdot}],$$

da ja für das Hg-Fluorid völlige Ionisation angenommen werden soll.

Die Versuchsresultate Jaegers und das Resultat der Berechnung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

$t = 25^0$

HF-Konz. der angewandten Lösung Mol/l	HF-Konz. der gesättigten Lösung Mol/l	Mol. Hg im l	L
0,12	0,095	0,01258	$1{,}6 \cdot 10^{-25}$
0,24	0,191	0,0247	$1{,}9 \cdot 10^{-25}$
[0,57	0,444	0,0629 *)	$2{,}65 \cdot 10^{-25}$]
1,11	0,876	0,1168	$1{,}7 \cdot 10^{-25}$
2,17	1,65	0,2586	$1{,}95 \cdot 10^{-25}$
			Mittel $1{,}8 \cdot 10^{-25}$

Die Werte für L zeigen eine recht befriedigende Konstanz. Bei nicht vollkommener Ionisation von HgF_2 würden die absoluten Werte von L sämtlich kleiner werden. Großmann[102]) berechnete das Löslichkeitsprodukt des Quecksilberoxyds bei 25^0 aus Versuchen von Bersch[103]) zu $0{,}4 \cdot 10^{-25}$, also

*) Das Kurvenbild Jaegers zeigt, daß dieser Wert stark herausfällt, also wahrscheinlich fehlerhaft ist.

etwa 4mal kleiner als es hier gefunden wurde. Ohne aus der oben gegebenen Rechnung weitgehende Schlüsse ziehen zu wollen (eine exaktere Behandlung des Problems ließe sich leicht mit Hilfe von Potentialmessungen an Hg|HgO-Elektroden in Flußsäurelösungen durchführen), kann man doch wohl sagen, daß die Versuche von Jaeger keineswegs zu einem Widerspruch mit der hier erörterten Anschauung über die Konstitution der Flußsäure führen.

Die oben zitierte Auffassung von Abegg, Fox und Herz stützt sich auf die S. 34 diskutierte Gefrierpunktsmessung Abeggs und dürfte in Rücksicht auf deren Unsicherheit kaum aufrecht zu erhalten sein.

Es hat sich also keiner der Beweisgründe, welche für den bimolekularen Charakter der wäßrigen Flußsäurelösungen geltend gemacht worden sind, als stichhaltig erwiesen. Damit soll aber nur gesagt werden, daß die Molekelart H_2F_2 keinen wesentlichen Bestandteil jener Lösungen bildet; daß immerhin Doppelmolekeln H_2F_2 in wäßrigen Flußsäurelösungen vorhanden sind, folgt schon aus ihrer Existenz im Dampfraum und aus der Überlegung, daß die Ionen $H^{\cdot}$ und HF_2' ja bis zu einem gewissen Grade zu undissoziierter Säure H_2F_2 zusammentreten müssen. Jedenfalls aber ist die Konzentration der Molekelart H_2F_2 in den Lösungen, für welche die Ionisationsverteilungen berechnet wurden, so klein, daß ihre Vernachlässigung gegenüber der Konzentration an undissoziierter Säure HF noch erlaubt war. Daraus geht hervor, daß die Säure H_2F_2 in bezug auf ihre erste Dissoziation eine recht starke Säure sein muß; denn es war in der 1n HF-Lösung nach den obigen Berechnungen

$$[H^{\cdot}][HF_2'] = 0{,}06 \cdot 0{,}05 = 3 \cdot 10^{-3};$$

macht man die sicher zu weitgehende Annahme, daß 10 Proz. der in der Lösung befindlichen Menge undissoziierter HF als H_2F_2 vorhanden wären, so würde

$$[H_2F_2] = 0{,}04$$

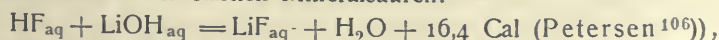
und somit

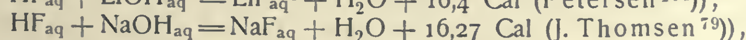
$$K_{H_2F_2} = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-2}} = 7{,}5 \cdot 10^{-2},$$

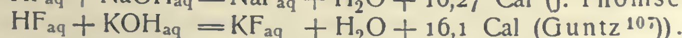
ein Wert, der nach seiner Herleitung als ein Minimalwert aufzufassen ist. Die Flußsäure verstärkt also durch ihre Selbstkomplexbildung ihren sauren Charakter ganz erheblich und steht damit in Parallele mit vielen andern schwachen Säuren, z. B. der arsenigen Säure, Borsäure[103a]), Chromsäure[103b]) u. a.

Temperatureinfluß. Ionisationswärme. Beim Zerfall der undissoziierten Flußsäure in ihre Ionen wird Wärme frei, ihre Ionisation muß also gemäß dem Le Chatelierschen Prinzip mit steigender Temperatur schwächer werden.

Die Ionisationswärme der Flußsäure ist auf mehreren Wegen bestimmt worden. Neutralisiert man die Fluorwasserstoffsäure in verdünnter Lösung mit starken Basen, so wird eine erheblich größere Wärmemenge frei als bei der Neutralisation der starken Mineralsäuren:

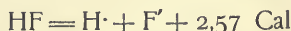

$HF_{aq} + LiOH_{aq} = LiF_{aq} + H_2O + 16{,}4$ Cal (Petersen[106])),


$HF_{aq} + NaOH_{aq} = NaF_{aq} + H_2O + 16{,}27$ Cal (J. Thomsen[79])),


$HF_{aq} + KOH_{aq} = KF_{aq} + H_2O + 16{,}1$ Cal (Guntz[107])).

Der Überschuß über die Bildungswärme des Wassers aus seinen Ionen (13,7 Cal) ist auf Rechnung der während der Neutralisation eintretenden Ionen-

spaltung der Flußsäure zu setzen. So ergibt sich mit Hilfe des Thomsenschen Wertes für NaOH



$$HF = H^{\cdot} + F' + 2{,}57 \text{ Cal}$$

(gültig für etwa 19^0 und eine Konzentration von 3,6 lit/Mol).

Bei dieser Berechnung ist die unvollständige Ionenspaltung des entstehenden Natriumfluorids und die — ziemlich geringe — Ionisation der Flußsäure vor der Neutralisation vernachlässigt. Berücksichtigt man die letztere Korrektur, so erhöht sich die obige Zahl auf 2,79 Cal. Ähnliche Werte ergaben sich aus der sog. Verdrängungswärme, d. i. aus der Wärmetönung, welche beim Vermischen der Lösung eines stark dissoziierten Fluorids mit einer starken Säure (HCl) infolge der Verdrängung der Flußsäure frei wird. Auf diesem Wege berechnet Nernst[80]) nach Messungen von J. Thomsen die Ionisationswärme zu 2,36 Cal ($t = 16^0$, $v = 7{,}2$), von Steinwehr[81]) zu 3,01 Cal ($t = 19{,}5^0$). Geringeren Anspruch auf Genauigkeit dürfte ein von Arrhenius[82]) berechneter Wert besitzen. Arrhenius findet aus der Temperaturänderung des Ionisationsgrades zwischen 26 und 40^0 mit Hilfe der Gleichung der Reaktionsisochore die Dissoziationswärme (bei 33^0) zu 3,55 Cal. Die Dissoziationsgrade wurden nach Leitfähigkeitsmessungen als Quotienten Λ_v/Λ_∞ berechnet; Λ_v/Λ_∞ ist aber nach den obigen Ausführungen durchaus kein genaues Maß der Ionenspaltung von HF, sondern bestenfalls ein angenähertes Maß für das Verhältnis $[H^{\cdot}]$: Gesamt-HF (wegen der großen Beweglichkeit des $H^{\cdot}$-Ions). Für die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen ist aber nicht allein der Wert der Dissoziationskonstante von HF maßgebend, sondern auch derjenige der Komplexkonstante $[HF_2']/[HF]\cdot[F']$. Es ist anzunehmen, daß diese mit steigender Temperatur kleiner wird, da Hydrofluoride beim Erwärmen Säure abspalten. Somit wird der Dissoziationsrückgang der Flußsäure bei Temperaturerhöhung einmal durch das Kleinerwerden von K_{HF}, dann aber auch durch die Verminderung der Komplexbildung bedingt werden. Der von Arrhenius für die Ionisationswärme gefundene Wert ist somit in Wirklichkeit etwa die Summe von Ionisationswärme und Komplexbildungswärme. In ähnlicher Weise ist der von Petersen[106]) aus der Verdünnungswärme mit Hilfe der Ionisationsgrade berechnete Wert von ungefähr 3,4 Cal ($t = 21{,}5^0$, $v = 5$ bis 10) zu deuten.

Nach alledem wird es verständlich, daß die Flußsäure, die man wohl bei gewöhnlicher Temperatur noch unter die mittelstarken Säuren rechnen kann, mit steigender Temperatur ziemlich rasch unter die schwachen Säuren rückt. Die Fluoride der starken Alkalien sind bei Zimmertemperatur praktisch noch gar nicht hydrolytisch gespalten. Nach Jaeger[88]) färbt eine Lösung von Kaliumfluorid rotes Lackmuspapier schwach blau, blaues schwach rot. Eine sorgfältig auf Übergangsfärbung eingestellte Lackmuslösung wird durch Zusatz von Natriumfluorid nicht verändert; eine Lösung des von Sörensen und Palitzsch[105]) empfohlenen Indikators α-Naphtholphthalein, die schon bei einer OH'-Ionenkonzentration von 10^{-6} blaue Färbung annimmt, bleibt durch Natriumfluorid unbeeinflußt*). Wohl aber erreicht die Hydrolyse der Fluoride mit steigender Temperatur wegen der zunehmenden Ionisation des Wassers und der abnehmenden der Flußsäure nennenswerte Beträge. Deussen[78]) weist darauf hin, daß das Abdampfen von KF-Lösungen in Platinschalen vorgenommen werden muß, da KF bei 100^0 und auch darunter

*) Pick, Privatmitteilung.

Glas je nach seiner Beschaffenheit mehr oder minder angreift; die Bemerkung Waldens[104]), daß KF-Lösung Glas nicht angreift, hat nur bis etwa 25° Gültigkeit. Da die bei höherer Temperatur aus den Alkalifluoriden hydrolytisch abgespaltene Flußsäure flüchtig ist, so erklärt es sich leicht, daß manche durch Eindampfen gewonnene technische Produkte stark alkalische Reaktion geben.

Hydrate der Flußsäure. Alle bisherigen Angaben über stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen von HF und H_2O sind entweder irrtümlich oder stehen auf sehr unsicherer Grundlage. Bineau[70]) fand, daß beliebig zusammengesetzte Flußsäurelösungen beim Sieden ihre Konzentration so lange ändern, bis sie 35,9 Proz. HF enthalten; diese Säure, welche den höchsten Siedepunkt aller Gemische, 120°, zeigt, geht unverändert über und wurde infolgedessen von Bineau als ein definiertes Hydrat, $HF \cdot 2H_2O$, angesehen. Doch zeigte Roscoe[71]) die Irrigkeit dieser Anschauung, indem er nachwies, daß die Zusammensetzung der maximal und konstant siedenden Flüssigkeit vom Druck abhängt. Neuerdings haben Hill und Sirkar[101]) aus Richtungsänderungen der Konzentrations-Dichte- und der Konzentrations-Leitfähigkeitskurve auf die Existenz des Hydrats $HF \cdot H_2O$ und eines stark komplexen Hydrats $9H_nF_n \cdot nH_2O$ geschlossen.

Nach Beobachtungen von Metzner[72]) sollen aus einer 55proz. Säure bei —45° Kristalle mit 52,3 Proz. HF zu erhalten sein, die bei —35° schmelzen und die der Autor als $HF \cdot H_2O$ anspricht. Wahrscheinlich handelt es sich wohl nur um Mutterlaugeneinschlüsse. Eine genaue Kenntnis des Erstarrungsdiagramms $HF—H_2O$ wäre erwünscht.

Chemisches Verhalten des Fluorwasserstoffs. Wasserfreier Fluorwasserstoff in flüssigem Zustande wirkt nicht auf Metalloide und mit Ausnahme der Alkalimetalle auch nicht auf Metalle ein. Viele Metalloide sind auch gegen HF-Gas indifferent. Silicium und Bor wirken in der Wärme ein. Alkali- und Erdalkalimetalle reagieren leicht, Blei wenig, Zink unterhalb Rotglut, Cadmium noch leichter als Zink, reduziertes Eisen und Chrom werden oberhalb der Rotglut angegriffen. Aluminium setzt sich mit gasförmigem HF bei 1000° um. Kupfer reagiert bei Rotglut nur wenig. Gold und Platin sind indifferent. Von den Oxyden gibt Phosphorpentoxyd Phosphoroxyfluorid, POF_3, es läßt sich deshalb nicht zum Trocknen von HF verwenden. SO_2, V_2O_5, As_2O_3 und MoO_3 reagieren nach Gore[83]) sehr energisch. Borsäureanhydrid gibt Bortrifluorid, Siliciumdioxyd leicht Siliciumtetrafluorid, wenn es in feinverteiltem Zustande vorliegt. Von den Metalloxyden reagieren die alkalischen Erden sowie die Oxyde des Titans, Niobs und Tantals[133]) bei Rotglut, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, die Oxyde des Nickels und Kobalts oberhalb derselben, Chromoxyd Cr_2O_3 bei 1000°, Kupferoxyd gegen 400° (Poulenc). Von den Salzen nehmen die Alkalifluoride und einige andere Metallfluoride Fluorwasserstoff unter Bildung von Hydrofluoriden auf. Gasförmiger Fluorwasserstoff führt viele Salze der anderen Halogene in wasserfreie Fluorsalze über. Während also in wäßrigen Lösungen die stärkere Chlorwasserstoffsäure die schwache Flußsäure aus ihren Salzen verdrängt, kehrt sich dies Verhältnis bei Reaktionen zwischen den gasförmigen Säuren und festen Salzen um, indem jetzt die ungewöhnlich starke Atomaffinität des Fluors gegenüber den meisten Elementen zur Geltung kommt. Natriumnitrat wird bei 250° glatt in Natriumfluorid übergeführt. Natriumpyrophosphat wird bereits bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; es tritt starke Erwärmung ein, wobei die Phosphorsäure quantitativ entweicht[133]).

Papier, Holz und Kork werden geschwärzt, Kautschuk und Guttapercha langsam zerstört.

In wäßrigen Lösungen von Fluorwasserstoff lösen sich Zink und Eisen leicht, Silicium, Zirkon, Bor und Tantal allmählich, während Kupfer und Silber nur langsam angegriffen werden. Die Oxyde werden z. T. leichter angegriffen als die Metalle. Angaben von Jaeger[88]) über die Löslichkeit von Quecksilberoxyd s. S. 42. Das Lösungsvermögen der Flußsäure dem Kupferoxyd[88]) gegenüber ist größer, entsprechend den Löslichkeiten der beiden Oxyde in Wasser (Immerwahr[91])):

HF Mol im l	g-Atome Cu im l
0,12	0,0307
0,28	0,1164
0,57	0,2494
1,08	0,388
2,28	0,463

Bleioxyd wird wenig angegriffen, Bleihydroxyd etwas mehr unter Bildung von schwerlöslichem PbF_2.

Weinland und Lauenstein[92]) fanden bei der Einwirkung von 40prozentiger Flußsäure auf HJO_4, $KClO_3$ und $KMnO_4$, daß sie sich ohne Veränderung daraus umkristallisieren lassen. Die Jodate der alkalischen Erden und Nickeljodat geben Fluoride. Kaliumbromat bildet Kaliumbromid, Kaliumfluorid und Sauerstoff, Alkalijodate dagegen Fluoroxyjodate.

Amorphes Siliciumdioxyd und hydratisiertes werden leicht, Quarz nur langsam in Kieselfluorwasserstoff übergeführt und beim Abrauchen verflüchtigt. Ebenso finden beim Abrauchen von Zirkon und Zirkonoxyd mit HF Verluste statt, da ZrF_4 etwas flüchtig ist[130,131]). Borsäureanhydrid löst sich unter Bildung von Borfluorwasserstoff.

Ein Gemisch von Fluorwasserstoff und Salpetersäure löst Bor und Silicium auf, nicht aber Gold und Platin; ein dem Nitrosylchlorid analoges Nitrosylfluorid scheint also nicht zu existieren.

Bezüglich der Einwirkung wäßriger Flußsäure auf organische Verbindungen sei nur die Arbeit von Meslans[93]) über die Art und Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol erwähnt.

Literatur.

1) Becquerel und Moissan, C. r. d. l'Acad. des sciences **111**, 669, 1890.
2) Lebeau, C. r. d. l'Acad. des sciences, **121**, 601, 1895.
3) Casares, Ztschr. f. anorg. Chem. **34**, 546, 1895.
4) Carles, Journ. Pharm. et Chim. [6] **8**, 566, 1898.
5) Parmentier, C. r. d. l'Acad. des sciences **128**, 1100 und 1409, 1899.
6) Lepierre, C. r. d. l'Acad. des sciences **128**, 1289, 1899.
7) Sestini, L'Orosi **19**, 253, 1896.
8) Bonjean, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**, 405, 1900.
9) Ost, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 153, 1893.
10) Zdarek, Ztschr. physiolog. Chem. **69**, 127, 1910.
11) G. Sonntag, Privatmitteilung; wird demnächst in den Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt veröffentlicht.
12) Wrampelmeyer, Ztschr. f. analyt. Chem. **32**, 342, 1893; vgl. Tammann, ebenda **24**, 328, 1885 und Journ. Pharm. et Chim. [5] **18**, 109, 1888.
13) G. Agricola, Bermannus sive de re metallica, veröffentlicht in „De ortu et causis subterraneorum etc." p. 458, Basel 1558.

14) Margraff, Mémoires de Berlin p. 3, 1768.
15) Scheele, Undersökning om fluss-spath och dess syra. Svens vetens. Acad. p. 120, 1771; Examen du spath fluor et de son acide. Mémoires de Chymie, **1**, 1, 1785.
16) Gay-Lussac und Thénard, Mémoire sur l'acide fluorique; Ann. Chim. et Phys. **69**, 200, 1809.
17) Ampère, Ann. Chim. et phys. (6) **4**, 5, 1885.
18) Davy, Phil. Transactions Roy. Soc. London **103**, 263, 1813; **104**, 62, 1814; Ann. Chim. et Phys. [1] **88**, 271, 1813.
19) Vergl. Moissan-Zettel, Das Fluor und seine Verbindungen, Berlin 1900, Seite 11; Aimé, Ann. Chim. et Phys. [2] **55**, 443, 1834; G. L. Knox und Th. Knox, Philos. Magazine **9**, 107, 1836; Proc. Royal Soc. London **1**, 54, 1841; Louyet, C. r. d. l'Acad. des sciences **23**, 960, 1846; **24**, 434, 1847; Gore, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **160**, 227, 1870; **161**, 321, 1871; Kammerer, Journ. f. prakt. Chem. **85**, 452, 1862; Pfaundler, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **46**, 258, 1863.
20) Fremy, Ann. Chim. et Phys. [3] **47**, 5, 1856.
21) Brauner, Journ. Chem. Soc. London **41**, 68, 1882; **65**, 393, 1894; Ztschr. f. anorg. Chem. **7**, 1, 1894.
22) Moissan, Ann. Chim. et Phys. [6] **12**, 472, 1887; C. r. d. l'Acad. des sciences **102**, 1543 und **103**, 202, 206, 256, 1886; Le fluor et ses composés 1899, Deutsche Ausgabe von Th. Zettel, Krayn-Berlin 1900.
23) Moissan, Ann. Chim. et Phys. [6] **24**, 224, 1891; Apparat und Beschreibung des Versuchs, Chem.-Ztg. **1891**, 913; C. r. d. l'Acad. des sciences **128**, 1545, 1899; Ruff, Ztschr. f. angew. Chem. **20**, 1217, 1907.
24) C. Poulenc und Meslans, Revue générale de l'acétylène p. 230, 1900.
24a) G. Gallo, Atti R. Acc. d. Linc. Roma [5] **19**, I, 206; Chem. Zentralbl. **1910**, I 1951, siehe daselbst die Abbildung des Apparates.
25) Moissan, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**, 728, 1904.
26) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **62**, 204, 1897.
27) Salet, Ann. Chim. et Phys. [4] **28**, 34, 1873.
28) Moissan, C. r. d. l'Acad. des sciences **109**, 937, 1889.
29) Cuthbertson und Prideaux, Proc. Roy. Soc. London A **76**, 426, 1905.
30) J. H. Gladstone und G. Gladstone, Philos. Magazine [5] **31**, 1, 1891.
31) J. H. Gladstone, Proc. Royal Soc. London **60**, 140, 1896.
32) Fréd. Swarts, Mémoires couronnés et autres Mémoires publiés par l'académie royale de Belgique **61**, 1901.
33) F. Swarts, Bull. Acad. roy. Belgique [3] **34**, 293, 1897.
34) Moissan und Dewar, C. r. d. l'Acad. des sciences **124**, 1202; **125**, 505, 1897; Proceedings Chem. Soc. **183**, 175, 1896/97; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**, 931; Abbildung des Apparates, Chem. Centralbl. **1898**, I, 177.
35) Drugman und Ramsay, Journ. Chem. Soc. London **77**, 1228, 1900.
36) Moissan und Dewar, C. r. d. l'Acad. des sciences **136**, 641, 1903.
36a) Abegg, Ztschr. anorg. Chem. **50**, 309, 1906.
36b) G. Gallo, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**, I, 295 und 753, 1910.
37) Lebeau, C. r. d. l'Acad. des sciences **141**, 1018, 1905.
38) Ruff und Geisel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 2677, 1903.
38a) Moissan, C. r. d. l'Acad. des sciences **110**, 276, 1890.
39) Moissan und Dewar, C. r. d. l'Acad. des sciences **136**, 785, 1903.
40) Moissan, C. r. d. l'Acad. des sciences **119**, 570, 1899.
41) Moissan und Lebeau, Ann. Chim. et Phys. [7] **26**, 5, 1902.
42) Abegg und Bodländer, Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 453, 1899.
43) Abegg und Immerwahr, Ztschr. f. physik. Chem. **32**, 142, 1899; Abegg, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 569, 1903.
44) L. Gräfenberg, Ztschr. f. anorg. Chem. **36**, 360, 1903.
45) Skirrow, Ztschr. f. anorg. Chem. **33**, 25, 1903.
46) Erich Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 753 und 776, 1904.
47) M. G. Levi und F. Ageno, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, II, 549, 1906; Gaz. chim. ital. **37**, I, 368.
48) M. G. Levi und F. Ageno, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, II, 615, 1906.
49) Abegg, Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen.

Videnskabsselskabets Skrifter. I. Mathematisk-naturv. Klasse 1902, Nr. 12, Christiania. Ztschr. f. anorg. Chem. **39**, 330, 1904.

50) Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **11**, 508, 1893.
51) Kohlrausch, Ann. der Physik **66**, 785, 1898.
52) Matteucci, C. r. de l'Acad. des sciences **129**, 65, 1899.
53) Louyet, Pharm. Centralbl. **1847**, 321.
54) Luboldt, Journ. f. prakt. Chem. **76**, 330, 1859.
55) Stuart, Amer. Chem. Journ. **2**, 384, 1872.
56) Gore, Journ. Chem. Soc. **22**, 368, 1869.
57) Thorpe und Hambly, Journ. Chem. Soc. **55**, 163, 1889.
58) Moissan, Ann. Chim. et Phys. [6] **24**, 224, 1891.
59) A. H. Allen, The Analyst. **21**, 87, 1896.
60) Hamilton, Chem. News **60**, 252, 1889.
61) Stahl, Ztschr. f. angew. Chem. **9**, 225, 1896; Journ. Americ. Chem. Soc. **18**, 415, 1896.
62) Fremy, Ann. Chim. et Phys. **47**, 5, 1856.
63) Moissan, C. r. d. l'Acad. des sciences **130**, 544, 1900; Bull. Soc. chim. Paris [3] **23**, 269, 1900.
64) Mallet, Chem. News **44**, 164, 1881.
65) Thorpe und Hambly, Journ. Chem. Soc. **55**, 163, 1899; Gore, Journ. Chem. Soc. **22**, 368, 1869.
65a) Berthelot und Moissan, Ann. Chim. Phys. [6] **23**, 570, 1891.
66) Vernon, Chem. News **64**, 54, 1891.
67) Guntz, C. r. d. l'Acad. des sciences **96**, 1659, 1883.
68) Olszewski, Monatshefte f. Chem. **7**, 731, 1886; Bull. Soc. Chim. **46**, 643, 1886.
68a) Nernst, Lehrb. d. theoret. Chem., 5. Aufl., S. 329.
69) Hittorf, Wiedemanns Ann. **4**, 374, 1878.
70) Bineau, Ann. Chim. et Phys. [3] **7**, 272, 1843.
71) Roscoe, Journ. Chem. Soc. **13**, 162, 1860.
71a) Deussen, Ztschr. anorg. Chem. **44**, 300, 408, 1905.
72) Metzner, C. r. d. l'Acad. des sciences **119**, 683, 1894.
73) Guntz, Ann. Chim. et Phys. [6] **3**, 10, 1884.
74) Winteler, Ztschr. f. angew. Chem. **15**, 33, 1902.
75) Eckelt, Ztschr. f. angew. Chem. **11**, 298, 1898.
76) Zellner, Monatshefte f. Chem. **18**, 749, 1897.
77) Paternò und Peratoner, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [4] **6**, 306, 1890; Ref. von Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **7**, 428, 1891.
78) Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. **32**, 302, 1885; Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 58, 1888; Kohlrausch und v. Steinwehr, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1902, S. 581; Fox, Ztschr. f. anorg. Chem. **35**, 135, 1903; Deussen, Ztschr. f. anorg. Chem. **44**, 300, 1905; Kremann und Decolle, Monatshefte f. Chem. **28**, 917, 1907.
79) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen 1882.
80) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen 1882; Nernst, Lehrbuch 5. Aufl. 1907, S. 603.
81) v. Steinwehr, Ztschr. f. physik. Chem. **38**, 185, 1901.
82) Arrhenius, Ztschr. f. physik. Chem. **4**, 96, 1889; **9**, 339, 1892.
83) Gore, Journ. Chem. Soc. **22**, 368, 1869.
84) W. Biltz und Julius Meyer, Ztschr. f. physik. Chem. **40**, 202, 1903.
85) Eggeling und Julius Meyer, Ztschr. f. anorg. Chem. **46**, 174, 1905.
86) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **1**, 158; **2**, 415, 1882.
87) Abegg, Fox und Herz, Ztschr. f. anorg. Chem. **35**, 129, 1903.
88) Jaeger, Ztschr. f. anorg. Chem. **27**, 22, 1901.
89) Pellini und Pegoraro (mitgeteilt von Bruni), Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 621, 1907.
90) Miolati und Mascetti, Gaz. chim. ital. **21**, I, 93, 1901; Ztschr. f. anorg. Chem. **22**, 445, 1900.
91) Immerwahr, Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 477, 1901.
92) Weinland und Lauenstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 866, 1897.
93) Meslans, C. r. de l'Acad. des sciences **117**, 853, 1893.
94) Brandl und Tappeiner, Ztschr. f. Biologie [N. F.] **10**, 518, 1891.

95) Thomsen, Chem. News **56**, 132, 1887.
95a) Haga und Osaka, Journ. Chem. Soc. **67**, 251, 1895.
96) Winteler, Ztschr. f. angew. Chem. **15**, 33, 1902.
97) Stolba, Ztschr. f. analyt. Chem. **2**, 396, 1863; **20**, 112, 1881.
98) W. Gans, D.R.P. 116881, 1900.
99) Reinitzer, Dingl. Polytechn. Journ. **262**, 322, 1886.
100) Stahl, Ztschr. f. angew. Chem. **9**, 225, 1896; Amer. Chem. Journ. **18**, 415, 1896.
100a) Penfield, Chem. News **39**, 179, 1879.
100b) Treadwell und Koch, Ztschr. analyt. Chem. **43**, 469, 1904.
101) Hill und Sirkar, Proc. Roy. Soc. London, A, **83**, 130, 1910.
102) Großmann, Ztschr. anorg. Chem. **43**, 356, 1905.
103) Bersch, Ztschr. physik. Chem. **8**, 383, 1891.
103a) Fr. Auerbach, Zeitschr. anorg. Chem. **37**, 353, 1903.
103b) Beck und Stegmüller, Arb. Kais. Gesundh.-Amt **34**, 29, 1910.
104) Walden, Ztschr. physik. Chem. **2**, 60, 1887.
105) Sörensen und Palitzsch, Biochem. Ztschr. **24**, 381, 1910.
106) Petersen, Ztschr. physik. Chem. **11**, 174, 1893.
107) Guntz, Ann. chim. phys. [6] **3**, 18, 1894.
108) Ruff und Zedner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 1037, 1909.
109) Ruff, Ztschr. angew. Chem. **20**, 1217, 1907.
110) Drucker in Ostwald-Luthers, Hand- und Hilfsbuch physiko-chemischer Messungen. 3. Aufl. 1910.
111) Baur, Ztschr. physik. Chem. **48**, 483, 1904.
112) Maercker-Delbrück, Handbuch der Spiritusfabrikation.
113) Effront, Zahlreiche Abhandlungen im Moniteur scientifique von 1890 an; zusammenfassende Darstellung s. Cathelineau und Lebrasseur, Revue internationale des falsifications **8**, 70, 1895; Chem. Centralbl. **1895**, I, 306.
114) Maercker, Das Flußsäureverfahren in der Spiritusfabrikation, Berlin 1891; s. daselbst die ältere Literatur des Gegenstandes.
115) Fresenius, Ztschr. analyt. Chem. **5**, 190, 1866.
116) Oettel, Ztschr. analyt. Chem. **25**, 505, 1886.
117) Hempel und Scheffler, Ztschr. anorg. Chem. **20**, 1, 1899; Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. 1900, S. 342.
118) Liversidge, Chem. News **24**, 226, 1871.
119) Bein, Repert. d. analyt. Chem. **6**, 169, 1886.
120) Jannasch und Röttger, Ztschr. anorg. Chem. **9**, 267, 1895.
121) Zalesky, Med.-chem. Untersuchungen von Hoppe-Seyler. Berlin 1866 bis 1871, S. 19.
122) H. Wislicenus, Ztschr. angew. Chem. **1901**, 705; **1902**, 1231.
123) G. Sonntag, Privatmitteilung; wird demnächst in den Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt veröffentlicht.
124) Steiger, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 219, 1908.
125) E. Rost, Ber. ü. d. 14. internat. Kongr. f. Hygiene u. Demographie **4**, 166, 1907.
126) Privatmitteilung von Bruni.
127) Privatmitteilung von Bruni; vgl. auch Bruni, Ztschr. physik. Chem. **69**, 69, 1909.
128) Bruni, Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 701 u. 729, 1908; Bruni und Sandonnini, Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 823, 1908; Sandonnini, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 227, 1910.
129) G. Starck, Ztschr. f. anorg. Chem. **70**, 173, 1911.
130) L. Weiß und E. Neumann, Ztschr. f. analyt. Chem. **65**, 248, 1910.
131) E. Wedekind, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 1753, 1911.
132) Ephraim und Barteczko, Ztschr. f. anorg. Chem. **61**, 258, 1909; Barteczko, Dissertation, Bern 1909.
133) Van Haagen und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1504, 1911.
134) Ruff und Heinzelmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **72**, 63, 1911.
135) Ruff und Lickfett, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 2539, 1911.
136) Ruff (gemeinsam mit Zedner, Schiller und Heinzelmann), Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 492, 1909.

Abgeschlossen im März 1912. A. Kötz.

Chlor. Cl.

Atomgewicht des Chlors, Cl = 35,457 (O = 16, Ag = 107,880) oder Cl = 35,456 (Ag = 107,876) oder Cl = 35,454 (Ag = 107,871).

a) Wahl des Atomgewichts.

Die von Scheele entdeckte „dephlogistisierte Salzsäure" — unser Chlor — wurde von der Lavoisierschen Schule als „oxydierte Salzsäure" aufgefaßt, denn Berthollet hatte 1785 gezeigt, daß aus dem Braunstein nach dem Glühen desto weniger Chlor erhalten wird, je mehr Sauerstoff er beim Glühen verloren hat, und ferner, daß Chlorwasser unter Einwirkung des Lichtes in Salzsäure und Sauerstoff — „seine Bestandteile" — zerlegt wird. Die Salzsäure war nach Lavoisier eine Verbindung der muriatischen Basis oder des Radikals mit Sauerstoff. Obwohl Gay-Lussac und Thénard 1809 gezeigt hatten, daß man das Chlor und die Salzsäure nicht nur als Verbindungen des „Muriaticum", sondern auch das Chlor als einfachen Stoff und die Salzsäure als dessen Wasserstoffverbindung auffassen kann, eine Ansicht, der sich Davy 1810 anschloß, und die durch die Entdeckung des Jods 1814 bekräftigt wurde, stellte Berzelius dieser neuen Theorie im Jahre 1812 und noch 1815 — zu spät — die Theorie des „Muriaticum" entgegen. Danach war das Chlor ein Oxyd des Muriaticums (M = 23) MO_3 oder „Salzsäure-Superoxydul" und die Salzsäure MO_2. Die Zusammensetzung des Chlorsilbers als „salzsauren Silberoxyds" geht aus den folgenden stöchiometrischen Verhältnissen hervor, wobei nicht zu übersehen ist, daß Berzelius damals das Silberoxyd AgO_2 schrieb und für das Silber das Atomgewicht Ag = 432, d. i. das Vierfache unseres heutigen Atomgewichts, annahm:

$$\begin{array}{lcc} \text{Salzsaures Silberoxyd:} & Ag & O_2 \cdot 2\,M \;\; O_2 \\ \text{Atomgewichte:} & \underbrace{432}_{4 \times 108 = 4\,Ag} & \underbrace{32 \;\; 46 \;\; 64}_{142 = 4 \times 35{,}5 = 4\,Cl.} \end{array}$$

Mit dieser Theorie stand Berzelius fast ganz allein da, aber sie kam noch einmal für kurze Zeit an das Tageslicht, als Victor Meyer 1879 für das Chlor bei hoher Temperatur ein kleineres als das normale Molekulargewicht fand. Sonst wurde sowohl für das Äquivalent- (bei O = 100 oder 8), als auch für das Atomgewicht (bei O = 100 oder 16) des Chlors allgemein eine Zahl von der Größenordnung Cl = 35,5 angenommen. Nur Prout 1815 und Meinecke 1817 nahmen die ganze Zahl Cl = 36,0 an. Auch wir nehmen Cl = 35,5 als das moderne Atomgewicht an, da es mit den folgenden Gesetzen und Regeln im Einklange steht:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn die Zahl 35,5 stellt die kleinste Menge Chlor vor (in g), welche im Normaldoppelvolumen (22,4 l) der Gase und Dämpfe der zahlreichen flüchtigen Verbindungen des Chlors enthalten ist. Das Chlor bildet ein stark negatives einwertiges Anion und ist auch — im maximal siebenwertigen positiven Zustande — in zahlreichen zusammengesetzten und komplexen Anionen enthalten. Das Verhalten der dissoziierten wie der undissoziierten Chlorverbindungen in Lösungen steht, vom Standpunkte der van't Hoffschen Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf Lösungen betrachtet, ebenfalls im Einklange mit seinem Atomgewicht.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit insofern, als sich aus der Molekularwärme der festen Chloride nach Abzug der Atomwärme des Metalls für die Atomwärme des Chlors zwischen 5,4—6,4 liegende Werte ergeben. Für die „Atomwärme" des flüssigen Chlors würde sich der hohe Wert $a \times c = 8{,}0$ ergeben; die spezifische Wärme des festen Chlors scheint nicht ermittelt worden zu sein.

3. Mit der Regel vom Isomorphismus. Zwischen dem „typischen" Fluor (siehe dieses) und dem Chlor besteht, in den einfachen Verbindungen, kein Isomorphismus. Dagegen besteht zwischen dem Chlor, Brom und Jod ein vollständiger Isomorphismus, d. i. die dieser Gruppe angehörenden Halogene vertreten sich in allen Verbindungen isomorph. Soweit dies scheinbar nicht der Fall ist, erklärt es sich dadurch, daß die betreffende Jodverbindung erst bei höherer Temperatur die entsprechende Modifikation bildet, oder auch durch die in dieser Gruppe herrschenden sehr komplizierten Polymorphieverhältnisse. Auch das den „paaren" Reihen der Gruppe angehörende Mangan ist in seiner positiven siebenwertigen Stufe mit dem positiven siebenwertigen Chlor — in den Perchloraten und Permanganaten — isomorph.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Chlors und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 35,5 eines in der siebenten Gruppe, dritte Reihe (VII—3) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Das Chlor bildet eines der Elemente, deren Atomgewichte „fundamental" genannt werden, da ihr Verhältnis zu der Sauerstoffbasis mit besonderer Schärfe bestimmt werden muß; denn diese Atomgewichtswerte gehen in die Berechnung der Atomgewichte (O = 16,000) anderer Elemente stets mit ein. Die Atomgewichte der sechs Elemente Na, K, Ag, Cl, Br und J lassen sich aus Beziehungen und Verhältnissen ableiten, an denen sich alle diese sechs Elemente beteiligen, und wir haben ihre fundamentalen Atomgewichte in einem besonderen Kapitel dieses Handbuches (Bd. II, 1, S. 155—203) gemeinschaftlich behandelt.

In der ersten Abteilung haben wir das Prinzip angegeben, welches von Berzelius herrührt und zur Bestimmung der „antiken" Atomgewichtswerte gedient hat. Da man das Verhältnis des Atomgewichts von irgendeinem der sechs angeführten Elemente zu dem des Sauerstoffs als Basis nicht direkt bestimmen kann, so gelangt man dazu auf einem Umwege, den wir nur durch ein Beispiel veranschaulichen wollen. Durch Analyse des Kaliumchlorats ermittelt man das Verhältnis KCl : 3O. Durch Fällen der Lösung des Chlorkaliums mit der Lösung einer gewogenen Menge von Silber er-

mittelt man das Verhältnis KCl:Ag, und durch Kombination mit dem Verhältnis KCl:3O erhält man das Verhältnis Ag:O, also den ersten Wert für das Atomgewicht des Silbers. Um zu dem Atomgewicht des Chlors zu gelangen, ermittelt man die Menge Chlorsilber, die man aus einer gewogenen Menge von Silber erhält und aus dem Verhältnis Ag:Cl erhält man den ersten Wert für das Atomgewicht des Chlors. Durch Bestimmung anderer, l. c., S. 155—176 angeführter Analysenverhältnisse gelangt man zu anderen Werten für die Atomgewichte von Ag, Cl und ferner auch für die übrigen fundamentalen Atomgewichte der Elemente Br, J, K und Na. Man wird aus dem dort Mitgeteilten ersehen, daß für die uns hier vorzugsweise interessierenden Atomgewichte des Silbers und des Chlors die antiken Werte Ag = 107,920—107,938 und Cl = 35,441—35,457 erhalten wurden.

Die von Richards und seinen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß die antiken fundamentalen Atomgewichtswerte von den richtigen Werten viel weiter abweichen, als wir dies bisher angenommen hatten. Es war daher notwendig, dieses ganze Gebiet einer Neubearbeitung und zugleich einer gründlichen Revision zu unterwerfen. Dies hat Richards mit seinen Mitarbeitern getan, und ihr Hauptverdienst besteht nicht nur darin, gezeigt zu haben, daß die antiken Werte unrichtig sind, sondern auch, aus welchem Grunde sie es sind. Aus dem l. c., S. 176 Gesagten geht hervor, daß dieser Richardssche Befund gleichzeitig einen Triumph der modernen Chemie bedeutet.

In der zweiten Abteilung des zitierten Aufsatzes haben wir auf S. 176—203 gezeigt, nach welchen Methoden und auf Grund welcher durch den Versuch ermittelten Verhältnisse unsere modernen fundamentalen Atomgewichte bestimmt wurden.

Die zitierten Aufsätze sind im Jahre 1908 im Druck erschienen, und damals lag noch keine moderne Bestimmung vor, aus welcher in der oben angedeuteten Weise das Verhältnis des Silbers als sekundärer Basis zum Sauerstoff als primärer Basis ermittelt werden könnte. Zunächst muß hier nochmals hervorgehoben werden, daß die Bestimmung des Atomgewichts des Chlors mit der Bestimmung des Atomgewichts des Silbers sozusagen Hand in Hand geht, und daß in der zu den fundamentalen Atomgewichten führenden, aus anderen Verhältnissen bestehenden Kette das Verhältnis Ag:AgCl ein Hauptglied bildet, wenn es auch nicht an Versuchen fehlt, das Atomgewicht des Chlors durch eine Kette anderer Verhältnisse mit der Sauerstoffbasis in Verbindung zu bringen. Wir müssen hier also eine Unterabteilung einschalten, welche den folgenden Titel trägt.

α) Bestimmung des Atomgewichts des Silbers.

Wir benutzten zur Ableitung des Atomgewichts des Silbers die Resultate der von Richards und Forbes ausgeführten Synthese des Silbernitrats, aus welcher sich mit großer Schärfe das Verhältnis $Ag:NO_3 = 100:57,479$ ergab. Dabei wird das Atomgewicht des Silbers auf drei Sauerstoffatome und ein Stickstoffatom bezogen und von der Unsicherheit des letzteren kommen deshalb nur $^{14}/_{62}$ zur Geltung. Unter dem Eindrucke der überraschenden Resultate, welche erhalten wurden, als das Atomgewicht des Stickstoffs nach physikalisch-chemischen Methoden bestimmt wurde (siehe Bd. III, 3, S. 22—36), nach denen sich ergab, daß der antike Wert von Stas, N = 14,04 durch den modernen Wert N = 14,01 ersetzt werden muß, nahmen

wir für den letzteren Wert ausdrücklich eine Unsicherheit von einigen Einheiten der dritten Dezimalstelle an, doch begingen wir den kleinen Fehler, das Atomgewicht des Silbers nur auf die drei von uns nach dem Beispiele von Guye als wahrscheinlichste angesehenen Werte N = 14,010, N = 14,009 oder N = 14,008 zu beziehen. Wir wollen jetzt zeigen, wie sich das Atomgewicht des Silbers ändert, wenn für das Atomgewicht des Stickstoffs noch kleinere Werte erhalten werden sollten, wobei wir bei den Silberwerten eine Dezimalstelle mehr, als unbedingt nötig, anführen.

Wenn N =	so ist Ag =	Unsicherheit:
14,010	107,8828	± 0,0019
14,009	107,8811	± 0,0019
14,0085	. 107,8803	± 0,0019
14,008	107,8794	± 0,0019
14,007	107,8777	± 0,0019
14,006	107,8760	± 0,0019
14,005	107,8742	± 0,0019
14,004	107,8724	± 0,0019
14,003	107,8707	± 0,0019.

Das obige Verhältnis $Ag:NO_3 = 100:57,479$ ist mit großer Genauigkeit bestimmt worden, so daß Richards und Forbes hervorhoben, daß es zwischen 57,478 und 57,480 liegen muß. Aber selbst diese von jedem Kenner der Atomgewichtschemie als höchst gering zu erklärende Unsicherheit von ± 0,001 würde zu einer Unsicherheit des Atomgewichts des Silbers von ± 0,0019 führen, was wir oben angedeutet haben.

Wir werden weiter unten zeigen, welches von den obigen Wertepaaren der Wahrheit am nächsten zu liegen scheint; so viel ist aber heute sicher, daß irgendeiner der obigen möglichen modernen Werte der Wahrheit viel näher liegt, als die fast ein halbes Jahrhundert für äußerst genau bestimmt gehaltenen, jetzt antiken Werte von Stas, Ag = 107,930 und N = 14,044.

Wir haben l. c., S. 180—182 gezeigt, daß man das Atomgewicht des Silbers noch aus anderen Verhältnissen abzuleiten versucht hat, daß aber die meisten dieser Verhältnisse mit einer geringeren Genauigkeit ermittelt worden sind als das Verhältnis $Ag:AgNO_3$. Einige Arbeiten, welche das Ziel hatten, zuerst das Atomgewicht des Chlors und von diesem aus das Atomgewicht des Silbers zu bestimmen, ferner die Untersuchung von Baxter und Tilley, die das Ziel hatte, durch Bestimmung des Verhältnisses $J_2O_5:2Ag$ eine möglichst direkte Beziehung zwischen den Atomgewichten des Silbers und des Sauerstoffs zu erhalten und die, streng genommen, eigentlich an dieser Stelle angeführt werden sollte, werden erst weiter unten besprochen werden (siehe weiter unten *β*, 8.). Wir gelangen nun zu der folgenden zweiten Unterabteilung unseres Aufsatzes.

β) Bestimmung des Atomgewichts des Chlors.

1. Die Bestimmung des wichtigen Verhältnisses Ag:Cl, aus welchem nicht nur das Atomgewicht des Silbers oder des Chlors abgeleitet werden kann, sondern welches auch zur Ableitung der übrigen fundamentalen Atomgewichte dient, verdanken wir der klassischen Untersuchung von Richards und Wells aus dem Jahre 1905, deren Hauptinhalt wir l. c., S. 182—184 ge-

bracht haben. Die Verfasser führten ganz besonders reines Silber nach zwei verschiedenen Methoden in Chlorsilber über und fanden das folgende Verhältnis mit dem daneben stehenden mittleren Fehler (experimenteller Unsicherheit) Ag : AgCl = 100 : 132,867 ± 0,0018.

Das Atomgewicht des Chlors läßt sich bis jetzt nur in der Weise ausdrücken, daß man berechnet, welche Werte für das Chlor den oben angeführten, von dem etwas unsicheren Atomgewicht des Stickstoffs abhängenden Atomgewichtswerten des Silbers entsprechen. Diesen Werten, die mit der überflüssigen vierten Dezimalstelle gegeben werden, wird auch die von der Bestimmung des Verhältnisses Ag : AgCl herrührende experimentelle Unsicherheit beigefügt.

Wenn Atomgewicht des Ag =	so ist Atomgewicht des Cl =		Unsicherheit:
107,8828	35,4579	±	0,0019
107,8811	35,4573	±	0,0019
107,8803	35,4570	±	0,0019
107,8794	35,4567	±	0,0019
107,8777	35,4562	±	0,0019
107,8760	35,4556	±	0,0019
107,8742	35,4550	±	0,0019
107,8724	35,4544	±	0,0019
107,8707	35,4539	±	0,0019.

Die sehr geringe Unsicherheit ± 0,0019 zeugt viel besser von der großen Genauigkeit, mit welcher dieses Verhältnis ermittelt wurde, als die Angabe des wahrscheinlichen Fehlers von ± 0,0005.

2. Dixon und Edgar, 1905 (l. c., S. 184), fanden durch Verbrennung und Vereinigung gewogener Mengen Wasserstoff und Chlor als Mittel von neun Versuchen das Verhältnis H : Cl = 1 : 35,159. Mit Hilfe des von Morley ermittelten Verhältnisses H : O = 1,00762 : 16 kann man die obige Zahl auf das Atomgewicht des Sauerstoffs beziehen und erhält das Atomgewicht

Cl = 35,463.

Unter Ausschluß der Resultate von drei weniger verläßlichen Versuchen erhält man den Wert **Cl = 35,458.**

Der mittlere Fehler oder die Unsicherheit der ersteren Zahl ist sehr bedeutend und beträgt 35,463 ± 0,0072, so daß die dritte Dezimalstelle völlig unsicher bleibt und wir keine Antwort auf die Frage erhalten, welcher von den obigen Werten für das Chlor seinem wahren Atomgewicht am nächsten liegt.

3. Aus der von Guye und Ter-Gazarian 1906 ausgeführten Bestimmung der Gasdichte des Chlorwasserstoffs und dem mit Hilfe der kritischen Konstanten berechneten Molekulargewicht leiten die Autoren (l. c., S. 185) das Atomgewicht ab: **Cl = 35,461.**

In der seit der Publikation des zitierten Aufsatzes verflossenen Zeit sind die Resultate der folgenden neuen Untersuchungen hinzugekommen.

4. Noyes und Weber, 1908, haben in einer Arbeit, die wir noch im Nachtrage zu Bd. II, 1 auf S. 203 kurz angeführt haben, die vollständige Synthese des Chlorwasserstoffs ausgeführt, und zwar aus gewogenen Mengen Wasserstoff in Palladium und aus Chlor in der Form des Kaliumchloroplatinats, über welches bei 400° der Wasserstoff geleitet wurde. Es wurden

zwölf Versuche ausgeführt, wobei die angewandten Mengen Wasserstoff 0,25394—0,83194 g, die Mengen von Chlor 8,92293—29,28055 g und die erhaltenen Chlorwasserstoffmengen 9,18695—30,11207 g betrugen. Unter Zugrundelegung der Einheit H = 1,000 wurden für das Atomgewicht des Chlors Werte zwischen 35,175—35,195 erhalten; im Mittel ist das Verhältnis H : Cl = 1 : 35,1843. Für das Molekulargewicht des HCl erhielten die Autoren zwischen 36,175 und 36,195 liegende Werte und fanden im Mittel das Verhältnis H : HCl = 1 : 36,1837. Wird das mittlere aus den beiden Reihen erhaltene Verhältnis H : Cl = 1 : 35,184 mit H = 1,00762 (Morley) auf O = 16 umgerechnet, so erhält man als Atomgewicht des Chlors und seine Unsicherheit:

Cl = 35,452 ± 0,005.

Bei der Umrechnung mit der Noyesschen Zahl für Wasserstoff H = 1,00787 würde man **Cl = 35,461** erhalten. Wollte man aus diesen beiden Zahlen mit Hilfe des von Richards und Wells ermittelten Verhältnisses für Ag : Cl (siehe oben, 1.) das Atomgewicht des Silbers berechnen, so würde man im ersten Falle die zu niedrige Zahl **Ag = 107,865**, im zweiten Falle die zu hohe Zahl **Ag = 107,892** erhalten, und dabei wäre die Unsicherheit jeder dieser Zahlen etwa zehnmal so groß, als die Unsicherheit einer der von uns oben abgeleiteten Zahlen.

5. Edgar[1]), 1908. Diese Arbeit ist sozusagen eine Fortsetzung der von Edgar und Dixon (siehe 2.) ausgeführten Untersuchung, denn die angewandte Methode war in beiden Fällen die gleiche. Das Chlor wurde im flüssigen Zustande, der Wasserstoff in Palladium gewogen. Die Synthese des Chlorwasserstoffs wurde diesmal in der Weise ausgeführt, daß man das Chlor am Ende einer spitzen Quarzröhre in der Wasserstoffatmosphäre brennen ließ. Die Salzsäure wurde entweder nach der Absorption in Wasser oder auch nach dem Erstarrenlassen gewogen. Es wurden acht Versuche ausgeführt, wobei die gewogenen Mengen Wasserstoff 1,6469—2,1452 g und die Chlormengen 57,9671—75,5026 g betrugen. Die gebildete Chlorwasserstoffsäure wurde nur in fünf Fällen gewogen und ihr Maximalgewicht betrug 77,6469 g. Für das Verhältnis H : Cl wurden zwischen 35,188—35,198 liegende Werte erhalten; im Mittel ist H : Cl = 1 : 35,194 mit der Unsicherheit ± 0,0026. Für das Molekulargewicht des HCl wurden fünf, zwischen 36,189—36,196 liegende Werte erhalten. Im Mittel ist das Verhältnis H : Cl = 1 : 35,193.

Werden die aus den obigen zwei Verhältnissen sich ergebenden Zahlen mit Hilfe des Atomgewichts des Wasserstoffs H = 1,00762 (Morley) auf die Basis O = 16 umgerechnet, so erhält man für das erste Verhältnis H : Cl = 1 : 35,193 das Atomgewicht **Cl = 35,461**
und für das zweite Verhältnis H : Cl = 1 : 35,194 **Cl = 35,462**.
Mit der Zahl von Noyes, H = 1,00787 würde man die sicher viel zu hohen Zahlen **Cl = 35,470** und **Cl = 35,471** erhalten.

Wollte man von den obigen Zahlen und dem Richards-Wellsschen Verhältnis für Ag : Cl ausgehend das Atomgewicht des Silbers berechnen, so würde man (wenn H = 1,00762) zu den entschieden zu hohen Werten **Ag = 107,892** und **Ag = 107,895** gelangen. Mit dem Noyesschen Werte H = 1,00787 würde man die unmöglichen Werte Ag = 107,920 und Ag = 107,924 erhalten.

6. Guye und Fluß[2]), 1908, versuchten auf originelle Weise das Ver-

hältnis zwischen dem Chlor und der Sauerstoffbasis möglichst direkt zu bestimmen. Es ist unmöglich, auf die theoretischen und experimentellen Einzelheiten dieser interessanten Abhandlung hier näher einzugehen und wir müssen uns begnügen, ihren Inhalt in den Hauptzügen wiederzugeben.

Es wurde eine vollständige Analyse des Nitrosylchlorids NOCl ausgeführt. Das unter Benutzung moderner Hilfsmittel dargestellte, bei -61^0 schmelzende und bei $-5{,}6^0$ siedende Nitrosylchlorid wurde in einem geeigneten Gefäße gewogen und sein Dampf wurde durch ein kompliziertes System von evakuierten Röhren geleitet. In der ersten Röhre wurde durch erhitztes, feinverteiltes, metallisches Silber das Chlor zurückgehalten, in der zweiten Röhre gab das Gasgemisch seinen Sauerstoff an glühendes metallisches Kupfer ab und in der dritten Röhre wurde der elementare Stickstoff durch metallisches Calcium gebunden. Alles dies war nur unter Benützung der modernen Hilfsmittel zur Kondensation der Gase, der Elektrizität zu Heizzwecken und von Vakuumpumpen usw. möglich.

Die Verfasser führten fünf Versuche aus. Das Gewicht des NOCl betrug 0,4284—0,7995 g; das Calcium hatte 0,0916—0,1710 g Stickstoff absorbiert; das Kupfer hatte 0,1046—0,1954 g Sauerstoff absorbiert; das Silber hatte 0,2319—0,4331 g Chlor absorbiert, und die Summe der drei Bestandteile stimmte bis auf einige Zehntelmilligramme mit dem Gewicht des angewandten Nitrosylchlorids überein. Die Atomgewichtswerte wurden aus den nachstehenden Verhältnissen mit den folgenden Resultaten berechnet.

Analyse des Nitrosylchlorids.

Atomgew. des:	N aus N:O	Cl aus Cl:O	Cl aus N:Cl (N = 14,01)	Cl aus Cl: NOCl — Cl	Cl aus NOCl — NO:NO
1	14,000	35,470	35,480	35,465	35,492
2	14,012	35,472	35,471	35,416	35,516
3	14,002	35,464	35,465	35,465	35,465
4	14,010	35,468	35,467	35,303	35,607
5	14,005	35,466	35,472	35,442	35,498
Mittel:	14,006	35,468	35,471	35,418	35,516
Mittl. Fehler:	± 0,004	± 0,002	± 0,004	± 0,047	± 0,037.

In der letzten Zeile haben wir die von uns berechneten mittleren Fehler der einzelnen Zahlen angeführt.

Man sieht zunächst, daß der für das Atomgewicht des Stickstoffs erhaltene Wert, N = 14,006, ungeachtet der gegenteiligen Ansicht der Verfasser, dem heute als richtig angenommenen Werte (siehe weiter unten) viel näher liegt, als der von der internationalen Atomgewichtskommission empfohlene Wert N = 14,01.

Es wurden ferner für das Atomgewicht des Chlors zwei direkte Werte erhalten:

Cl = 35,468 und **Cl = 35,471**,

denen entschieden vor den mit viel größerer Unsicherheit behafteten, auf indirektem Wege erhaltenen Werten Cl = 35,418 und Cl = 35,516 der Vorzug gegeben werden muß. Die Verfasser bevorzugen unter allen Zahlen die in den Versuchen 3, 4 und 5 aus dem Verhältnis Cl : O erhaltene Zahl

Cl = 35,466, ohne sie jedoch als definitiv zu erklären. Wir werden weiter unten zeigen, daß wir alle Gründe haben, diese Zahl als zu hoch anzusehen, möglicherweise um + 0,01.

7. Richards, Köthner und Tiede[3]), 1909. Diese in dem von Richards 1908 in Berlin geleiteten Laboratorium ausgeführte Untersuchung hatte den Zweck, das Verhältnis zwischen Chlorammonium und dem aus seinem Chlor durch Fällen mit Silberionen erhaltenen Chlorsilber, $NH_4Cl : AgCl$, zu bestimmen und auf diese Weise unter gleichzeitiger Benutzung anderer Verhältnisse und ausgehend von den bekannten Atomgewichten des Wasserstoffs und des Sauerstoffs zu einer Bestimmung und gegenseitigen Kontrolle der fundamentalen Atomgewichte des Stickstoffs, des Chlors und des Silbers zu gelangen.

Die Arbeit ist ein neues weiteres Glied der von Richards und seiner Schule ausgeführten Untersuchungen und man kann nur sagen, daß sie, was die Darstellungsweise des reinen Materials von wirklich normaler Zusammensetzung, des Chlorammoniums und seine quantitative Überführung in das Silberchlorid anbelangt, die bekannte hohe Stufe der Präzision vorstellt und der Schule von Richards zur neuen Ehre gereicht.

Ohne auf die zahlreichen, wertvollen, experimentellen Einzelheiten der Arbeit hier näher einzugehen, können wir mitteilen, daß zunächst aus reinstem Ammoniakgas und reinster Salzsäure Chlorammonium dargestellt wurde. Die Hauptaufgabe bestand darin, ein von jeder Spur von organischen Anionen freies Ammoniak darzustellen, und dies geschah entweder durch Zerstören der etwaigen Beimischungen organischer Substanzen im Ammoniumsulfat nach dem Kjeldahlschen Verfahren durch Schwefelsäure und festes Permanganat, oder dadurch, daß wiederholt umdestillierte Salpetersäure durch den elektrischen Strom zu Ammoniak reduziert wurde. Das so erhaltene Chlorammonium wurde unter Anwendung des Zentrifugalverfahrens wiederholt aus ammoniakhaltigem Wasser umkristallisiert. Das ganz trockene Chlorammonium wurde in einem geistreich konstruierten Apparat aus Quarzglas umsublimiert und in einem Apparat gewogen, der das luftdichte Einschließen des Sublimats im völlig luftleeren Raume gestattete, denn, da das Sublimat des Salmiaks auf seiner Oberfläche Luft adsorbiert, so gelangt man durch die übliche rein rechnerische Vakuumkorrektion zu einem unrichtigen, zu niedrigen Wert für sein Gewicht im Vakuum.

Die Fällung der verdünnten wäßrigen Lösung gewogener Mengen des Chlorammoniums durch eine entsprechende Lösung einer gewogenen Silbermenge wurde in der gleichen Weise ausgeführt wie dies bei Richards üblich ist und wie dies in diesem Handbuch beim Natrium und Kalium näher beschrieben wurde; dasselbe gilt von dem Sammeln des zu wägenden Chlorsilbers (s. Bd. II, 1, S. 195—196 und S. 196—198).

Wir geben die Resultate von neun Versuchen wieder, die unter einer größeren Reihe ausgeführter Versuche ein tadelloses Ergebnis geliefert haben. (Dabei wurden die mit einer kleineren Menge als 1 g ausgeführten Versuche von den Autoren verworfen.) Es muß bemerkt werden, daß sich aus diesen Resultaten nach dem weiter unten angeführten Rechenverfahren die Atomgewichte der Elemente: Silber, Chlor und Stickstoff ableiten lassen, ausgehend von der Basis O = 16 und von H = 1,00762.

Hier sollen nur neben den Vakuumgewichten des Salmiaks und des Chlorsilbers in g und ihrem Verhältnis die Werte für das Atomgewicht des Stick-

stoffs angeführt werden, wie sie sich aus den Einzelwerten des genannten Verhältnisses ergeben.

Verhältnis des Chlorsilbers zum Chlorammonium.

Wenn O = 16, H = 1,00762, Ag = 107,8800 und Cl = 35,4569, so ist

NH_4Cl g	AgCl g	100 Teilen AgCl entsprechen Teile NH_4Cl	N = Atomgew. des Stickstoffs
2,02087	5,41469	37,3220	14,0088
2,23894	5,99903	37,3217	14,0084
1,55284	4,16076	37,3211	14,0075
1,36579	3,65959	37,3209	14,0072
1,61939	4,33914	37,3205	14,0066
1,93795	5,19219	37,3243	14,0121
2,89057	7,74498	37,3219	14,0086
1,31405	3,52082	37,3223	14,0092
1,82091	4,87921	37,3198	14,0056
	Mittelwert:	37,3217	**14,0084**
	Mittlerer Fehler:	± 0,0009	± 0,00135
	Wahrscheinlicher Fehler:		± 0,0004.

Hier drückt wieder der mittlere Fehler in viel klarerer Weise die Unsicherheit der für den Stickstoff erhaltenen Atomgewichtszahl aus, als der für diesen Zweck viel weniger geeignete „wahrscheinliche Fehler“.

Bei der Berechnung der obigen Atomgewichte in ihrer gegenseitigen Abhängigkeit gehen wir von den folgenden drei Verhältnissen aus:

$$\frac{AgCl}{Ag} = a \quad (1), \qquad \frac{NH_4Cl}{AgCl} = b \quad (2), \qquad \frac{AgNO_3}{Ag} = c. \quad (3)$$

Die als unbekannt angenommenen Atomgewichte erhalten die folgenden Bezeichnungen: Ag = x, Cl = y, N = z und nach Morley (Bd. II, 1, S. 25—27 und S. 33—39) ist das Verhältnis H : O = 1,00762 : 16,000. Durch Substitution der angeführten Werte in die obigen Gleichungen erhält man die neuen Gleichungen:

$$x + y = ax, \quad (4)$$

$$z + y + 4{,}03048 = b(x + y), \quad (5)$$

$$x + z + 48{,}000 = cx. \quad (6)$$

Man drückt nun aus der Gleichung (6) den Wert von z aus, und indem man ihn in die Gleichung (5) substituiert, erhält man:

$$(1 - c)x - bx + (1 - b)y = 43{,}96952,$$

aber, da laut der Gleichung (4) $y = (a - 1)x$, so folgt:

$$x = \frac{43{,}96952}{1 - c - b + (1 - b)(a - 1)}. \quad (7)$$

Die Werte a, b und c sind bekannt. a ist die Menge des aus 1 g Silber zu erhaltenden Chlorsilbers und beträgt nach Richards und Wells (dieses Handb. Bd. II, 1, S. 182—184) 1,32867; c ist die Menge des aus derselben Silbermenge zu erhaltenden Silbernitrats und beträgt nach Richards und

Forbes (dieses Handb. Bd. II, 1, S. 179) 1,57479, während sich der Wert *b* als das Verhältnis $AgCl:NH_4Cl = 1:0,373217$ als Mittelwert aus der vorliegenden Untersuchung ergibt.

Wir haben alle diese Rechnungen mit siebenstelligen Logarithmen*) ausgeführt und finden durch Substitution der obigen Werte in die Gleichung (7) *x*, das Atomgewicht des Silbers:

Ag = 107,8800.

Durch Substitution dieses Wertes in die Gleichung (4) erhalten wir *y*, das Atomgewicht des Chlors:

Cl = 35,4569.

Durch Substitution dieser beiden Werte in die Gleichungen (5) oder (6) erhält man für *z*, das Atomgewicht des Stickstoffs, übereinstimmend den Wert:

N = 14,0084.

Aus dieser Arbeit geht unzweifelhaft hervor, daß die modernen niedrigen Werte für die Atomgewichte des Silbers und des Stickstoffs richtig sind, im Gegensatz zu den antiken Werten Ag = 107,93 und N = 14,04.

Um einen Maßstab zu erhalten, wie groß ungefähr die experimentelle Unsicherheit des obigen Atomgewichts des Silbers ist, haben wir mit Rücksicht darauf, daß der mittlere Wert des Verhältnisses $AgCl:NH_4Cl$ und sein mittlerer Fehler $100:37,3217 \pm 0,0009$ betragen, berechnet, daß die entsprechende Unsicherheit für das Atomgewicht des Silbers Ag = 107,8800 ± 0,0032 beträgt; für das Chlor finden wir Cl = 35,4569 ± 0,0011 und für den Stickstoff N = 14,0084 ± 0,00135, allerdings ohne Rücksicht auf die Unsicherheiten, welche durch die Unsicherheiten der Verhältnisse *a* und *c* bedingt werden.

Eine weitere Unsicherheit der obigen Zahlen ist durch die Unsicherheit des Atomgewichts des Wasserstoffs bedingt, denn, wenn man den von uns angewandten Morleyschen Wert durch den von Noyes (siehe Bd. II, 1, S. 44) gefundenen H = 1,00787 ersetzt, so erhält man die folgenden bedeutend niedrigeren Werte (Δ sind die Differenzen zwischen diesen und den obigen Werten): Ag = 107,8776 ($\Delta = -0,0024$), Cl = 35,4561 ($\Delta = -0,0008$) und N = 14,0071 ($\Delta = 0,0011$). Mit Rücksicht auf die weiter unten gewonnenen Erfahrungen ist es bemerkenswert, daß diese letzteren Werte den wahren Werten näher liegen, als die obigen.

Nachtrag. In der vor kurzem erschienenen dritten Auflage seines Werkes „A Recalculation of the Atomic Weights, Washington 1910", führt Clarke auf S. 115 die Resultate der ihm von Richards mitgeteilten und von Tiede ausgeführten, aber in der oben zitierten Abhandlung nicht veröffentlichten weiteren drei Versuche an:

---

*) In der Originalabhandlung findet man die etwas abweichenden, weniger genauen Werte: N = 14,0085 (richtig ist: 14,0084), Ag = 107,881 (richtig: 107,880), Cl = 35,4574 (richtig: 35,4569); bei der Berechnung mit dem Noyesschen Wert H = 1,0078 (statt unseres 1,00787) findet man am Schlusse Ag = 107,879 (richtig ist: 107,8776), Cl = 35,456 (richtig: 35,4561) und N = 14,008 (richtig: 14,0071). Auf meine Anfrage bezüglich der Ursache dieser Differenzen teilte mir Herr Prof. Richards mit, daß seine Berechnungen mittels einer Rechenmaschine erhalten wurden, wobei die „überflüssigen" Dezimalstellen weggelassen wurden. Aus mehreren Gründen müssen wir dem richtigen Silberwert 107,880 vor der Zahl 107,881 den Vorzug geben.

NH_4Cl g	AgCl g	Verhältnis
1,10489	2,9607	37,3185
0,95997	2,5723	37,3195
0,75331	2,0186	37,3184
	Mittelwert	37,3188
	Mittlerer Fehler	± 0,0005.

Wenn wir aus dieser Bestimmungsreihe für sich die Werte von x, y und z in der oben angegebenen Weise berechnen, so erhalten wir die folgenden Atomgewichte:

$$Ag = 107{,}8700 \text{ (früher: } 107{,}8800) \quad \triangle = -0{,}0100$$
$$Cl = 35{,}4536 \text{ (früher: } 35{,}4569) \quad \triangle = -0{,}0033$$
$$N = 14{,}0026 \text{ (früher: } 14{,}0084) \quad \triangle = -0{,}0058.$$

Diese neue Bestimmungsreihe liefert demnach, interessanterweise, ein Resultat, welches mit dem neuesten, von Richards und Willard (siehe 11) erhaltenen praktisch identisch ist.

Diese neuen Werte unterscheiden sich aber ganz bedeutend von den früher erhaltenen und wenn man das auf der vorletzten Seite dieses Artikels angeführte graphische Schema betrachtet, so findet man, daß diese neueren Atomgewichtswerte einen Platz an der äußersten linken Seite einnehmen, während die bisherigen Werte von Richards, Köthner und Tiede an der entgegengesetzten rechten Seite stehen. Die Differenz beider Zahlengruppen ist gleich der ganzen Spannung zwischen den in der Tabelle enthaltenen Minimal- und Maximalzahlen.

Die Differenz zwischen dem für das betreffende Verhältnis früher erhaltenen Mittelwerte a) $AgCl:NH_4Cl = 100:37{,}3217$ und dem später erhaltenen Mittelwerte b) $AgCl:NH_4Cl = 100:37{,}3188$ beträgt $-0{,}0029$ und ist bedeutend größer, als die mittleren Fehler der beiden Mittelwerte: a) $\pm 0{,}0009$ und b) $\pm 0{,}0005$, so daß nicht anzunehmen ist, daß diese Differenz auf Versuchsfehlern beruht.

Wir möchten darauf hinweisen, daß das Chlorammonium als Ursubstanz für Atomgewichtsbestimmungen ein ganz eigentümlicher Stoff ist, insofern, als seine Bildung im festen Zustande, d. i. bei Resublimation, durch Vereinigung seiner Dissoziationsprodukte $HCl + NH_3$ erfolgt. Es kann daher sehr leicht der Fall vorkommen, daß das festgewordene Chlorammonium etwas von dem einen oder anderen der gasförmigen Produkte HCl oder NH_3 okkludiert. Die Reaktion seiner wässerigen Lösung ist kein Kriterion der normalen Zusammensetzung dieses Salzes, da eine nicht zu verdünnte wässerige Lösung bekanntlich so viel Wasserstoffionen enthält, daß sie deutlich sauer reagiert.

Nehmen wir für den Augenblick an, daß das in der späteren Versuchsreihe erhaltene Verhältnis b) $AgCl:NH_4Cl = 100:37{,}3188$ dem normalen Salmiak entspricht. Wenn nun der Salmiak eine geringe Menge von okkludierter freier Salzsäure enthält, so gibt ein Teil NH_4Cl mehr AgCl und die obige Verhältniszahl wird kleiner. Enthält dagegen der Salmiak etwas okkludiertes freies Ammoniak, so gibt ein Teil NH_4Cl weniger AgCl und die obige Verhältniszahl muß größer werden.

Entspricht demnach die später gefundene niedrige Zahl b) 37,3188 dem normalen, oder eventuell einem sehr schwach saueren Salmiak, so würde

die früher gefundene, höhere Zahl a) 37,3217 einem schwach basischen, ammoniakhaltigen Salmiak entsprechen.

Wenn also Salmiak bei der Sublimation etwas freies Ammoniak adsorbiert oder okkludiert, so erhält man höhere Atomgewichte des Silbers, Chlors und Stickstoffs, während man diese Atomgewichte kleiner findet, wenn der Salmiak etwas freie Salzsäure okkludiert.

Stas wußte sehr wohl, daß beim Sublimieren ein nicht normaler, eher etwas saurer Salmiak entstehen kann, und deshalb sublimierte er seinen Salmiak in einer Atmosphäre von Ammoniak, erhitzte ihn aber noch vor der Wägung und Ermittelung des Verhältnisses $Ag:NH_4Cl$ zum beginnenden Verdampfen. Sein Salmiak kann also etwas basisch gewesen sein, so daß er ein höheres Atomgewicht des Stickstoffs erhielt, doch kann der Grund hierfür auch zum Teil darin liegen, daß sein Silber nicht 100prozentig war.

Es ist leicht vorauszusehen, daß es noch viel schwieriger sein wird, reines Bromammonium für die Atomgewichtsbestimmungen darzustellen, und es ist begreiflich, wenn bisher aus dem Richardsschen Laboratorium keine auf den Verhältnissen $NH_4Br:Ag$ oder $NH_4Br:AgBr$ beruhenden Bestimmungen veröffentlicht wurden.

8. Baxter und Tilley[4]), 1909. Der Zweck dieser Arbeit, die einen Monat später als die eben zitierte erschienen ist, bestand darin, das Atomgewicht des Silbers möglichst direkt mit Rücksicht auf die Sauerstoffbasis zu bestimmen, durch Intervention nur eines Elements, des Jods, dessen Atomgewicht zu den genau bestimmten gehört. Zu diesem Ende sollte das Verhältnis zwischen dem Silber und dem Jodpentoxyd, $2Ag:J_2O_5$ ermittelt werden. Ohne auf die zahlreichen Einzelheiten der sehr mühevollen Untersuchung hier näher eingehen zu können, wollen wir nur ihre Hauptzüge wiedergeben, zumal die Abhandlung von den Autoren selbst als „vorläufig" bezeichnet wird und das erhaltene Resultat abnorm niedrig zu sein scheint.

Um das obige Verhältnis zu bestimmen, wurde zuerst reinstes Jod und aus diesem reinste Jodsäure bereitet. Durch Entwässern bei allmählich auf 240° steigender Temperatur wurde die letztere in Jodpentoxyd umgewandelt und gewogene Mengen von diesem durch Hydrazin in salpetersaurer Lösung zu Jodwasserstoff reduziert. Die Gegenwart von etwas schwefliger Säure sollte das Auftreten von freiem Jod verhindern. Die erhaltene Lösung wurde nun mit einer Lösung, welche die gewogene äquivalente Menge von reinem Silber enthielt, gefällt und ein sehr geringer Überschuß von Silber zugesetzt. Das gebildete Jodsilber wurde abfiltriert, das Filtrat konzentriert, der in ihm enthaltene geringe Silberüberschuß als Jodsilber gewogen und die ihm entsprechende Silbermenge von dem angewandten Silber in Abzug gebracht.

Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt. In der ersten betrugen die in den sieben Versuchen angewandten Mengen Jodpentoxyd 6,06570—12,63909 g und die entsprechenden Silbermengen, korrigiert und alles auf das Vakuum reduziert, 3,92027—8,16777 g. Im Mittel ist das Verhältnis $2Ag:J_2O_5 = 0,646225:1$ (Min. = 0,646208; Max. = 0,646239). Aus diesem Verhältnis und dem Verhältnis $Ag:J = 0,848843:1$ berechnet man das Atomgewicht des Silbers **Ag = 107,847.**

In der mit noch größerer Vorsicht ausgeführten zweiten Versuchsreihe betrugen die in den zehn Versuchen angewandten Mengen Jodpentoxyd 6,29744—12,09036 g und die entsprechenden Silbermengen 4,06957—7,81320 g.

Im Mittel ist das Verhältnis $2 Ag : J_2O_5 = 0,646230 : 1$ (Min. = 0,646222; Max. = 0,646236). Daraus berechnet man, wie oben, das Atomgewicht des Silbers zu **Ag = 107,850**.

Trotz der großen auf die Bestimmung des obigen Verhältnisses verwendeten Mühe, müssen die für das Atomgewicht des Silbers gefundenen Werte entschieden als zu niedrig angesehen werden. Wir hoffen, daß die Autoren selbst noch eine Erklärung dieser Anomalie geben werden, und können nur die Vermutung aussprechen, daß die zu niedrigen Werte entweder erhalten wurden, weil ein Teil des ursprünglich im Jodpentoxyd enthaltenen Jods nicht in Jodionen übergeführt wurde und sich infolge eines besonderen Gleichgewichtszustands in einer anderen durch Ag-Ionen nicht fällbaren Form befand*), oder weil das Jodsilber eine Substanz ist, welche nur äußerst schwierig in einem sich dem ideal reinen nähernden Zustande erhalten werden kann und eine besonders große Tendenz zur Okklusion fremder Stoffe zeigt. Aus diesem Grunde haben wir den obigen Silberwert zur Berechnung der übrigen fundamentalen Atomgewichte nicht herangezogen. Daß wir daran richtig taten, ergibt sich aus der über diesen Gegenstand auf anderem Wege ausgeführten Untersuchung von Richards und Willard (siehe 11.).

9. Gray und Burt[5]), 1909. Diese zum größten Teil auf gasvolumetrischem Wege ausgeführte Untersuchung des Chlorwasserstoffgases ist eine der schönsten, die je auf diesem Gebiete ausgeführt wurden und wird stets ein klassisches Muster für derartige Arbeiten bilden. Wir bewundern aufrichtig die sinnreich zusammengestellten, mit Pumpen, zahlreichen Glashähnen und modernen Kondensationsvorrichtungen versehenen, aus einem zusammenhängenden Stück Glas bestehenden Apparate und Meßvorrichtungen, und bedauern, daß wir uns darauf beschränken müssen, auf ihre Abbildung und Beschreibung in der Originalabhandlung nur hinzuweisen. Ohne Kenntnis der letzteren werden die zahlreichen wertvollen Einzelheiten der Untersuchung schwer verständlich und aus diesem Grunde können wir die Resultate dieser ausführlichen Untersuchung nur in den Hauptzügen wiedergeben.

Den Gegenstand der Arbeit bildet ein eingehendes Studium des Chlorwasserstoffgases; sie zerfällt in drei Teile: 1. eine genaue Neubestimmung seiner Dichte, 2. seine volumetrische Analyse und 3. die Bestimmung der pv-Isotherme bei 0^0 zwischen den Druckgrenzen 780—150 mm, um mit Hilfe des für den Druck von 0 mm extrapolierten Resultats die Grenzdichte und daraus das wahre Molekulargewicht berechnen zu können.

In der ersten Abteilung, betreffend die Bestimmung der Gasdichte des Chlorwasserstoffs, wurde das durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlornatrium oder Chlorammonium, oder aber auch durch hydrolytische Zersetzung des Siliciumtetrachlorids erhaltene, auf seine Reinheit geprüfte Chlorwasserstoffgas bei 0^0 und bestimmtem Druck in Kolben von etwa 460 cm^3 gebracht, deren Volum genau bestimmt wurde und von denen der eine aus Glas, der andere aus Quarz bestand. In diesen wurde das Gas gemessen; hingegen wurde es in kleinen Glaskölbchen mit Kokosnußkohle, in welcher es unter Kühlung mit flüssiger Luft absorbiert wurde, gewogen. Auch die Menge des

*) Es ist nicht ausgeschlossen, daß ein geringer Teil der Jodionen in die Form eines komplexen Ions übergeführt wurde, z. B. in eine Auflösung des Jodsilbers in Thiosulfat, da eine belichtete wässerige Lösung der schwefligen Säure nach Stas stets etwas Thioschwefelsäure enthält.

von den Wänden der Kolben adsorbierten Gases wurde ermittelt und von der Totalmenge in Abzug gebracht. Es wurden mit diesem als ein Volumenometer zu bezeichnenden Apparate drei Reihen von je vier, sieben und zehn Versuchen ausgeführt, welche für das Gewicht eines Liters HCl-Gas in London, bei 0^0 und 760 mm in Grammen ergaben 1,64003; 1,64010 und 1,64016 (Minimum 1,63956; Maximum 1,64051), im Mittel 1,64011, und wenn man den Wert mit g für 45^0 Breite umrechnet, so erhält man das Gewicht des Normalliters HCl = **1,63915** g, mit dem nicht unbedeutenden mittleren Fehler von $\pm$ 0,00024 g, aber dem nur $\pm$ 0,00005 g betragenden wahrscheinlichen Fehler.

Im zweiten Teile der Arbeit wurde in einem sinnreich konstruierten komplizierten Apparate ein genau gemessenes Volum Chlorwasserstoffgas in eine Kammer gebracht, in der es durch erhitztes Aluminium zersetzt wurde, wonach das Volum des erhaltenen Wasserstoffgases gemessen wurde. In sieben Versuchen wurde gefunden, daß das Volum des aus 2 Vol. HCl erhaltenen Wasserstoffs 1,00779—1,00798, im Mittel 1,00790 Vol. beträgt, mit dem mittleren Fehler $\pm$ 0,000054 und dem wahrscheinlichen Fehler $\pm$ 0,000017. Aus diesem Volumwert für den Wasserstoff und den Dichtewerten des Chlorwasserstoffs und des Wasserstoffs (Morley), sowie mit Hilfe des Morleyschen Atomgewichts H = 1,00762 wird das Molekulargewicht des HCl wie folgt berechnet:

$$\frac{1,63915}{0,089873} \cdot \frac{2}{1,00790} \cdot 1,00762 = 36,467.$$

Daraus folgt das Atomgewicht des Chlors (36,467—1,0076) **Cl = 35,459.**

Die „Unsicherheit" dieser Zahl, d. h. ihr wahrscheinlicher Fehler, wird am Schluß dieses Referats besprochen werden.

An dieser Stelle muß bemerkt werden, daß Gray[7]) im Jahre 1907 für die Dichte des Chlorwasserstoffs als Mittel von sechs Versuchen die Zahl 1,6397 fand, die für Cl = 35,456 gibt. Im Jahre 1908 teilten Gray und Burt[8]) in einer vorläufigen Mitteilung mit, daß sie als Mittel von 21 Bestimmungen die Gasdichte des Chlorwasserstoffs zu 1,63900 fanden, welche Zahl, korrigiert für die Adsorption an den Gefäßwänden und im Hahnfett sich auf 1,63885 erniedrigt. Für das Verhältnis Vol. HCl : Vol. H = 2 : 1,00790 geben sie den oben angeführten Wert unverändert und wenn man in der eben angeführten Berechnung den neuen Wert 1,63915 durch den alten Wert 1,63885 ersetzt, so erhält man für HCl = 36,461 und für das Atomgewicht des Chlors den Wert Cl = 35,453. Diesen Unterschied zwischen dem neuen und dem alten Werte erklären die Verfasser jetzt dadurch, daß sie für die Korrektion für den Auftrieb ihrer Messinggewichte in der Luft einen anderen Wert angewendet hatten als für ihre Platingewichte — eine Annahme, welche nur dann logisch gewesen wäre, wenn die Kalibrierung dieser beiden Gewichtsarten im Vakuum ausgeführt worden wäre. Bei der Kalibrierung der Gewichte in der Luft wird für beiderlei Gewichtsarten die Vakuumkorrektion automatisch die gleiche.

Im dritten Teile behandeln die Verfasser die Kompressibilitäten des Chlorwasserstoffs und des Sauerstoffs, und dieser Teil ist experimentell und theoretisch der interessanteste. Wir haben schon beim Atomgewicht des Stickstoffs (Bd. III, 3, S. 24) die Methode der Grenzdichten kurz erwähnt und gezeigt, daß nach D. Berthelot und Rayleigh bei sehr niedrigen Drucken

die Gase das Boylesche Gesetz genau befolgen, so daß ihre relativen Dichten ihren Molekulargewichten genau proportional sein sollen. Man hat es nicht nötig, die Dichten bei sehr niedrigen Drucken zu bestimmen, sondern man kann die normalen Gasdichten auf die entsprechenden Werte für ideale Gase aus der Kenntnis der Kompressibilitäten der Gase reduzieren, bzw. extrapolieren. Aus den vielen theoretischen Erwägungen der Originalabhandlung erwähnen wir nur, daß, wenn D_1 die Normaldichte eines Gases und $A_{1\,0}^{\,1}$ der mittlere Kompressibilitätskoeffizient zwischen 1 und 0 Atm. oder der mittlere Koeffizient der Abweichung vom Boyleschen Gesetz ist, sich aus dem Verhältnis der „Grenzdichten“ $D_1\,(1 - A_{1\,0}^{\,1}) : D_2\,(1 - A_{2\,0}^{\,1})$ von zwei Gasen bei der Kenntnis des Molekulargewichts des einen Gases — hier des Sauerstoffs — das Molekulargewicht des anderen Gases — hier des Chlorwasserstoffs — ergibt. Der Kompressibilitätskoeffizient oder die Abweichung von Boyles Gesetz wird definiert durch $A_{1\,0}^{\,1} = \frac{p_0 v_0 - p_1 v_1}{p_0 v_0 (p_1 - p_0)}$. Die Gasdichte einer Gasmenge W für die Druckeinheit ist W/pv. Ist p = 1 Atm., so entspricht dies der normalen Dichte, und ist p sehr klein, der Grenzdichte. Zwischen diesen zwei Grenzen werden die Dichten für die Druckeinheit betragen: $\frac{W}{p_1 v_1}$, $\frac{W}{p_2 v_2}$ und $\frac{W}{p_3 v_3}$. Diese Werte werden für ideale Gase gleich sein, für weniger vollkommene, also mehr als theoretisch zusammendrückbare Gase wird das Produkt pv in dem Maße zunehmen, als der Druck fällt und die Dichte für die Druckeinheit abnimmt. Für „mehr als ideale“ Gase, wie H_2 und Ne, gilt das Gegenteil und die Grenzdichten werden größer sein, als die normalen Dichten. Das Verhältnis der Grenzdichten zweier Gase ist $\frac{D_1}{D_2} = \frac{W_1}{p_0{}^1 v_0{}^1} \cdot \frac{p_0{}^2 v_0{}^2}{W_2}$, wobei W_1 und W_2 die Gewichte zweier Gase in g sind; $p_0{}^1 v_0{}^1$ und $p_0{}^2 v_0{}^2$ sind die Werte der entsprechenden pv-Produkte dieser Gewichte bei sehr niedrigem Druck in Liter-Atmosphären. Ist demnach das Molekulargewicht des einen Gases M_2 bekannt, so ist dasjenige des anderen $M_1 = M_2 \cdot \frac{W_1}{p_0{}^1 v_0{}^1} \cdot \frac{p_0{}^2 v_0{}^2}{W_2}$. Man erhält die genauen Molekulargewichte nach der Methode der Grenzdichten, wenn man den Faktor $p_0 v_0$ genau ermittelt.

Zunächst wurden die betreffenden Messungen der Drucke und der ihnen bei 0° entsprechenden Volume für reinen Sauerstoff ausgeführt. In den drei Versuchsreihen wurden in I zwischen p = 763,52—284,77 mm 10 Punkte der pv-Kurve bestimmt, in II zwischen p = 875,99—256,73 mm 15 Punkte und in III zwischen p = 866,99—157,48 mm 17 Punkte. Aus den drei ausgeglichenen Kurven wurden mit Hilfe graphischer Extrapolation die Endpunkte für $p_0 v_0$ und durch Intrapolation die Punkte für $p_1 v_1$ bestimmt. Nach dem Obigen ist die Grenzdichte $D_{lim} = \frac{W}{(p_0 v_0)}$ und $W = \frac{Dn \cdot (p_1 v_1)}{p_1}$, wobei Dn das Gewicht des Normalliters ist, $p_1 = 1$, und $(p_1 v_1)$ in Liter-Atmosphären ausgedrückt ist. Durch Substitution erhält man $D_{lim} = \frac{Dn \cdot (p_1 v_1)}{(p_0 v_0)}$, unabhängig von den Einheiten, die das pv ausdrücken. Der Kompressibilitätskoeffizient wurde im Mittel $A_{1\,0}^{\,1} = 0{,}000964$ gefunden (Min. = 0,000920, Max. = 0,001009)

Ist Dn für Sauerstoff 1,42900 g (Morley) und $\frac{p_1 v_1}{p_0 v_0} = \frac{1}{1,000964}$, so sind die den drei Versuchsreihen entsprechenden Werte für die Grenzdichte des Sauerstoffs 1,42756, 1,42768 und 1,42760, im Mittel $D^{O_2}_{lim} = 1,42762$ g für ein Normalliter. In analoger Weise wurden die entsprechenden Werte für Chlorwasserstoffgas ermittelt, wobei durch spezielle sinnreiche Versuche eine Korrektion für die auf den Gefäßwänden adsorbierte kleine Gasmenge ermittelt und angebracht wurde. Das Produkt pv wurde in einer Reihe von 20 Versuchen für $p = 829,50 - 157,57$ mm bestimmt und $\frac{p_0 v_0}{p_1 v_1} = 1,00748$ gefunden. Die Grenzdichte (D_{lim}) des Chlorwasserstoffgases ist: $\frac{Dn \cdot p_1 v_1}{p_0 v_0} = \frac{1,63915}{1,00748} = 1,62698$ g für ein Normalliter.

Das Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs, bezogen auf dasjenige des Sauerstoffs als Basis, beträgt:

$$\frac{D^{HCl}_{lim}}{D^{O_2}_{lim}} \cdot 32 = \frac{1,62698 \times 32}{1,42762} = 36,469,$$

und daraus ergibt sich das Atomgewicht des Chlors 36,469—1,0076 **Cl = 35,461**.

Die Verfasser bemerken, daß unter der Annahme des der Methode der Grenzdichten zugrunde liegenden Prinzips das erhaltene Resultat eine wertvolle Bestätigung des nach der ersten volumetrischen Methode erhaltenen Atomgewichtswertes Cl = 35,459 liefert.

Als Mittelwert der nach der ersten und nach der zweiten Methode erhaltenen Werte ergibt sich das Atomgewicht des Chlors

Cl = 35,460.

Kritische Bemerkungen. Was die erste volumetrische Methode anbelangt, so läßt sich gegen das angewandte Prinzip theoretisch nichts einwenden. Wenn man den komplizierten Apparat der Autoren und die Arbeitsweise in Betracht zieht, wobei durch eine Reihe mit zahlreichen Glashähnen versehener Verbindungsröhren die Gase (HCl und H_2) aus einem Teil des Apparats in einen anderen, vollständig evakuierten Teil, in welchem die erwähnte Zersetzung des Gases eintritt, gepumpt werden, so muß man die experimentelle Geschicklichkeit der Verfasser bewundern, denen es gelungen ist, so gut übereinstimmende Resultate zu erhalten, denn das Resultat Vol. HCl : Vol. $H_2 = 2 : x$ ist die folgende Zahl mit dem danebenstehenden mittleren Fehler: $1,00790 \pm 0,000054$. Die Gasdichte des Chlorwasserstoffs zeigt dagegen einen nicht unbedeutenden mittleren Fehler $D_{HCl} = 1,63915 \pm 0,00024$. Das Endresultat wird aber nicht nur durch diese zwei Unsicherheiten beeinflußt, sondern noch durch die Unsicherheit der Gasdichte des Wasserstoffs und die Unsicherheit des Atomgewichts des Wasserstoffs. Zieht man von diesen vier Unsicherheiten nur die erste, diejenige des Wasserstoffvolums, in Betracht, so wird das Atomgewicht des Chlors und seine Unsicherheit: $Cl = 35,459 \pm 0,002$, während die Unsicherheit der Gasdichte des Chlorwasserstoffs allein zu der folgenden Unsicherheit führt: $Cl = 35,459 \pm 0,005$. Daraus folgt, daß das richtige Atomgewicht des Chlors liegen kann etwa zwischen den Grenzen: Cl = 35,453—35,465 oder sogar Cl = 35,451—35,467, da auch die Unsicherheit des Atomgewichts des Wasserstoffs eine Unsicher-

heit von $\pm$ 0,0015 bedingt. Es sei noch bemerkt, daß nach einer ähnlichen Methode von Guye und anderen das N_2O und von Gray das NO analysiert wurde, und daß die ersteren die Atomgewichtswerte N = 14,007, 14,010 und 14,015 erhielten, während Gray N = 14,011, 14,009 und 14,009 erhielt (vgl. Bd. III, 3, S. 29—34), also Resultate, die bis auf die erste der sechs Zahlen sämtlich viel zu hoch sind.

Was die zweite Methode anbelangt, so kann man gegen die Richtigkeit des angewandten Prinzips der Grenzdichten theoretische Bedenken erheben, wie dies z. B. von Guye[6]) getan wurde. Es muß weiter bemerkt werden, daß der Chlorwasserstoff, dessen kritischer Punkt bei + 52 bis 53^0 liegt, bei 0^0 vom idealen Gaszustande sehr weit entfernt ist, wie der recht große Kompressibilitätskoeffizient (0,00748) zeigt, und es ist sehr fraglich, ob die bloße Druckverminderung auf 150 mm bei 0^0 den Chlorwasserstoff in einen Zustand bringen kann, der demjenigen eines idealen Gases entspricht. Aus diesem Grunde ist es höchstwahrscheinlich, daß diese Methode einen zu hohen Wert für das Atomgewicht des Chlors ergibt. Abgesehen von diesen Zweifeln ist die Unsicherheit des Endresultats abhängig von der Unsicherheit der Werte für die Grenzdichte des Sauerstoffs und des Chlorwasserstoffs. Die erstere ist gering: 1,42762 $\pm$ 0,00004, die letztere ist 1,62698 $\pm$ 0,00024 und diese allein bedingt eine Unsicherheit des Atomgewichts: Cl = 35,461 $\pm$ 0,0054, so daß aus diesem Grunde allein das Atomgewicht des Chlors zwischen den Grenzen Cl = 35,456—35,466 liegen kann und wahrscheinlich zu hoch sein wird.

Aus diesen Betrachtungen über die den Versuchsdaten der Verfasser anhaftenden Unsicherheiten ergibt sich, daß die dritte Dezimalstelle des Atomgewichts des Chlors als recht unsicher bestimmt angesehen werden muß, und die günstigste Annahme ist die, daß es zwischen den Grenzen:

Cl = 35,454—35,466

liegen kann.

10. Scheuer, 1909[7]), verfolgte in seiner Untersuchung „Dichte des Chlorwasserstoffs und das Atomgewicht des Chlors“ dasselbe Ziel, wie Gray und Burt in der vorangehenden Arbeit (siehe 9.), und bediente sich dazu nahezu derselben Methode. Scheuers Abhandlung zerfällt in zwei Teile. Im ersten Teile wurden die gleichzeitig und unabhängig von Gray und Burt gewonnenen Resultate der Messung der Gasdichte des Chlorwasserstoffs, sowie die theoretischen und physikalisch-chemischen Prinzipien mitgeteilt, welche zur Ableitung des Atomgewichts des Chlors aus dieser Gasdichte verwendet wurden. Im zweiten Teile, dem Nachwort, zeigt der Verfasser, auf Grund der unterdessen publizierten Resultate von Gray und Burt (siehe 9.), daß seinen eigenen Resultaten eine etwas andere Interpretation gegeben werden muß.

A. Erster Teil. Die Bestimmung der Gasdichte des Chlorwasserstoffs wurde nach der Ballonmethode ausgeführt. Es ist uns unmöglich, hier näher auf alle interessanten Einzelheiten einzugehen, welche die Herstellung und Kalibrierung der Ballons, sowie die Ermittlung der Kontraktion der Ballons beim Evakuieren betreffen. Auch die Arbeitsweise des Verfassers wird nur an der Hand der Skizze seines Apparats verständlich. Es mag hier nur gesagt werden, daß sechs verschiedene Ballons verwendet wurden, deren Volumina bei 0^0 zwischen 317,59 und 893,16 cm^3 betrugen und daß sie zu je drei an dem Glasapparat angebracht wurden, in welchem nach dem Evakuieren

aus Kochsalz und Schwefelsäure Salzsäuregas entwickelt wurde. Das getrocknete Gas wurde in mit flüssiger Luft gekühlten Röhren verflüssigt, fraktioniert, in gleicher Weise weiter destilliert und endlich in die vorher mit trockenem Chlorwasserstoffgas gut ausgespülten Ballons geleitet, in denen es die Temperatur von 0° annahm. Der beim Schließen der Ballons herrschende Druck betrug zwischen 723—733 mm. Ein Anorganiker begreift nicht, wie ein Physikochemiker befürchten konnte, daß die Berührung von trockenem Quecksilber mit Chlorwasserstoffgas zur Bildung von Wasserstoffgas Anlaß geben könnte, und deshalb Vorsichtsmaßregeln treffen mußte, um so entstandenes Wasserstoffgas an dem Zurücksteigen in die Ballons zu hindern. Die Resultate der Versuche von Gray und Burt, bei welchen Chlorwasserstoff im Laufe des ganzen Versuchs mit Quecksilber — beide ganz trocken — in Berührung stand, wurden durch die Entstehung von Wasserstoff auch nicht gestört.

Bemerkung: Nach den Versuchen von Johnson (Dissertation, Breslau 1908) und von Ramsay und Young (Phil. Trans. **177**, 186) scheint allerdings bei höherer Temperatur Chlorwasserstoff auf Quecksilber einzuwirken. Aus den Versuchen, die hierüber von Hrn. Sveda und mir ausgeführt wurden, ergibt sich, daß reines trockenes Quecksilber im trocknen Chlorwasserstoffgase destilliert werden kann, ohne daß mehr als eine minimale Einwirkung des Gases auf das Metall stattfindet. Daraus folgt, daß bei gewöhnlicher Temperatur praktisch keine Wasserstoffentwickelung dabei stattfinden kann.

Der Verfasser führte mit den sechs Ballons im ganzen 28 einzelne Dichtebestimmungen aus, wobei als Mittel aus den zwischen 1,63931 und 1,63959 schwankenden Mittelwerten der sieben Versuchsreihen für das Gewicht des Normalliters Chlorwasserstoffgas der Wert **1,63941** erhalten wurde. Der mittlere Fehler dieser Zahl beträgt $\pm 0{,}00017$, der wahrscheinliche Fehler $\pm 0{,}00004$. Eine die Größe der Versuchsfehler übersteigende Kondensation des Chlorwasserstoffs an den Ballonwänden ließ sich nicht erkennen, da sonst die kleinen Ballons, infolge der relativ größeren Oberfläche, größere Dichten geliefert haben müßten, als die größeren. Trotzdem wurde eine solche Kondensation durch das Glas der Ballons und das Hahnfett durch besondere Versuche konstatiert; sie ist 29,4—38,6 mal größer als bei einem Druck von 0,1 mm (Druck im Ballon nach dem Evakuieren). Diese Salzsäuremenge, durch die eventuell die Gasdichte des Chlorwasserstoffs etwas zu hoch gefunden werden könnte, wird als ein integrierender Bestandteil der Ballons aufgefaßt und an der gefundenen Gasdichte demgemäß keine Korrektur angebracht.

Um aus der Gasdichte des Chlorwasserstoffs das Atomgewicht des Chlors abzuleiten, bediente sich Scheuer der folgenden drei Methoden: a) Methode der Molekularvolumina von A. Leduc, b) Methode der Grenzdichten von D. Berthelot und c) Reduktion der kritischen Daten auf 0°, 760 mm (Meeresniveau unter 45° Breite) von Ph. A. Guye. Das Wesen dieser Methoden ist von uns bei Gelegenheit der Bestimmung des Atomgewichts des Stickstoffs aus der Dichte seiner gasförmigen Verbindungen (siehe Bd. III, 3, S. 22—29) bereits besprochen worden, und indem wir auf diese Stelle sowie auf die zitierte Originalabhandlung von Scheuer verweisen, wollen wir nur bemerken, daß sich diese Methoden nach Guye auf die prinzipielle Beziehung

$$M = \frac{RL}{1 + \lambda}$$

zurückführen lassen, in welcher M das Mol-, L das Litergewicht und λ den Koeffizienten der Abweichung vom Avogadroschen Gesetz für das betreffende Gas und R die Konstante = 22,412 Liter bedeutet.

a) Methode der Molekularvolumina. Nach dem von Leduc modifizierten Ausdruck des Avogadroschen Gesetzes haben alle Gase bei korrespondierenden Temperaturen und Drucken dasselbe Molekularvolumen. Die Dichte des Chlorwasserstoffs wurde mit derjenigen des Sauerstoffs = 1,4290 verglichen, und die relativen Molvolumina beider Gase werden aus den kritischen Daten abgeleitet. Diese wurden für den Chlorwasserstoff von Leduc und von Briner bestimmt und je nachdem man von den Werten des ersteren oder des letzteren ausgeht, ergeben sich für das Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs und das Atomgewicht des Chlors die folgenden Werte:

Leduc: $M_{HCl} = 36{,}450$, Atomgewicht des **Cl = 35,442;**
Briner: $M_{HCl} = 36{,}453$, Atomgewicht des **Cl = 35,445.**

b) Methode der Grenzdichten. Das Molekulargewicht des Gases wird mit Hilfe der zwischen niedrigen Drucken beobachteten Kompressibilitätskoeffizienten, die entweder experimentell oder rechnerisch zwischen Null und einer Atmosphäre Druck ermittelt werden, berechnet, so daß sich eine direkte und eine indirekte Methode für die Bestimmung dieser Koeffizienten ergibt. Das Chlorwasserstoffgas wird mit dem Sauerstoffgas verglichen. Für das erstere ist nach Leduc: $A_0^1 = 0{,}00758$, nach Briner $= 0{,}00750$ (wir bemerken, daß Gray und Burt finden: 0,00743), für den Sauerstoff A_0^1 nach Jacquerod und Scheuer = 0,00097 und 0,000715 nach Olszewski (Gray und Burt finden 0,000964). Für das Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs und das Atomgewicht des Chlors werden drei Wertepaare angegeben, ein direkt und zwei indirekt ermittelte:

1. direkt: $M_{HCl} = 36{,}457$, Atomgewicht des **Cl = 35,449;**
2. indirekt, Leduc: $M_{HCl} = 36{,}460$, Atomgewicht des **Cl = 35,452;**
3. indirekt, Briner: $M_{HCl} = 36{,}462$, Atomgewicht des **Cl = 35,454.**

c) Methode der kritischen Daten oder der Reduktion der kritischen Konstanten. Das Prinzip dieser Methode ist aus der Originalabhandlung und auch aus dem, was wir darüber in Bd. III, 3, S. 23 und 24 angeführt haben, ersichtlich. Das Molekulargewicht ergibt sich aus der Gleichung

$$M = \frac{22{,}412 \cdot L_0}{(1 + a_0)(1 - b_0)},$$

in welcher der Nenner die Zahl der in 22,412 Litern (dem „Normaldoppelvolumen") bei 0° und 760 mm enthaltenen g-Molekeln bezeichnet. Die Werte von a_0 und b_0 werden nach Guye aus den experimentell gefundenen Werten a und b für 0° und 760 mm berechnet. Interessant ist, daß man den Wert von $(1 + a_0)(1 - b_0)$ aus den Daten von Leduc = 1,00794 und von Briner = 1,00784 findet. Das Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs und das Atomgewicht des Chlors ist dann:

1. Leduc: $M_{HCl} = 36{,}451$, Atomgewicht des **Cl = 35,443;**
2. Briner: $M_{HCl} = 36{,}454$, Atomgewicht des **Cl = 35,446.**

Der Verfasser ersetzt in der Gleichung, die wir bei Gray und Burt im zweiten Teile ihrer Arbeit angeführt haben, den Wert der englischen Autoren für die $D_{HCl} = 1{,}63915$ durch 1,6394 und gelangt auf Grund des von ihnen bestimmten Volumverhältnisses $2H : Cl = 1{,}00790$ und der Morleyschen Werte $D_H = 0{,}089873$ und $H = 1{,}00762$ zu den Werten:

$M_{HCl} = 36{,}473$ und Atomgewicht des **Cl = 35,466.**

Der Wert von Noyes, H = 1,00787, führt zu dem zu hohen Wert Cl = 35,471.

Die auf dem ursprünglichen, später korrigierten Dichtewert des Chlorwasserstoffs von Gray und Burt begründeten Atomgewichtsberechnungen, die Scheuer nach den obengenannten drei Methoden ausführt, führen wir nicht näher an. Sie ergaben Cl = 35,430—35,442; im Mittel Cl = 35,436.

Scheuer leitet aus den sechs Werten für das Atomgewicht des Chlors, die sich nach den angeführten drei Methoden ergeben, unter Ausschluß des nach der Methode der Grenzdichten direkt erhaltenen Wertes Cl = 35,449, den Mittelwert **Cl = 35,447,**
ab; dieser Wert stimmt mit dem nach der direkten Methode erhaltenen Werte sehr gut überein. Unter Vorbehalt der Exaktheit der für die Berechnung der Abweichung vom Avogadroschen Gesetz verwendeten Konstanten gelangt Scheuer für das Atomgewicht des Chlors zu dem vorläufigen Wert:

Cl = 35,45.

B. Zweiter Teil. „Nachwort". Zunächst werden von Scheuer die Zahlenresultate der inzwischen erschienenen Arbeit von Gray und Burt (siehe 9.) wiedergegeben. Scheuer berechnet für den von Gray und Burt gefundenen Dichtewert des HCl-Gases das arithmetische Mittel 1,64018 statt der von den englischen Forschern gefundenen Zahl 1,64011 (unkorrigiert für 45^0 Breite) und den „wahrscheinlichen Fehler" $\pm 0{,}0005$ (offenbar liegt hier ein Druckfehler vor statt $\pm 0{,}00005$), während dieser Fehler für die Scheuersche Zahl nur $\pm 0{,}00004$ beträgt. Wir haben schon oben gezeigt, daß der mittlere Fehler für den Londoner Wert $\pm 0{,}00024$, für den Genfer Wert aber nur $\pm 0{,}00017$ beträgt. Es wird ferner gezeigt, daß die Neuberechnung der Gasdichte mit Hilfe des von Gray und Burt ermittelten Kompressibilitätskoeffizienten für HCl $A_0^1 = 0{,}007425$, statt des früher benutzten Wertes 0,00790 (Leduc und Sacerdote) den Wert 1,63941 nur in 1,63939 ändert. Auf Grund der von Gray und Burt ermittelten Gasmenge, die sich an den Glaswänden ihrer Ballons kondensiert oder von denselben adsorbiert wird und für 1 cm^2 der Oberfläche 0,1235 mm^3 HCl beträgt, korrigiert Scheuer die von ihnen gefundene Gasdichte im ganz entgegengesetzten Sinne, indem er dieses Gasgewicht zu dem Litergewicht des Chlorwasserstoffs hinzuaddiert, statt dasselbe, wie die englischen Forscher es getan haben, davon zu subtrahieren. Auf diese nicht ganz willkürfreie Weise wird das von Gray und Burt gefundene Gewicht des Normalliters Chlorwasserstoff zu 1,63935 korrigiert, welcher Wert dem von Scheuer gefundenen, 1,63939 bis auf $^1/_{40000}$ nahe kommt.

Scheuer hebt ferner die sehr belehrende Tatsache hervor, daß die Berechnung des Volumenverhältnisses $2H : HCl$ mit Hilfe der physikalischen Konstanten dieser Gase, und zwar auf verschiedenen Wegen, zu Zahlen führt, welche von dem von Gray und Burt experimentell ermittelten Werte 1,00790 stets und manchmal sehr bedeutend abweichen und deshalb abstrahiert

er jetzt von den früher mit Hilfe der Konstanten von Leduc und von Briner gemachten Berechnungen des Atomgewichts des Chlors. Diese Tatsache führt uns aber zu einer interessanten Erkenntnis.

Es wurde in neuester Zeit von verschiedenen Autoritäten mit Nachdruck hervorgehoben, daß man durch Anwendung von sogenannten physikochemischen Methoden, bei denen man von den physikalischen Konstanten der Gase ausgeht, die genauen Molekulargewichte der Gase und die Atomgewichte der in ihnen enthaltenen Elemente zu ermitteln imstande sei. Nach der soeben gewonnenen Erkenntnis, daß man auf diesem Wege für das Chlor zu den zu niedrigen Werten Cl = 35,442—35,446 gelangt, sowie mit Rücksicht darauf, daß man auf dieselbe Weise das Atomgewicht des Stickstoffs N = 14,010 erhält, während zwischen 14,003—14,006 liegende Werte wahrscheinlich richtiger erscheinen, werden wir gemahnt, von den genannten Methoden keine übermäßig große Genauigkeit zu erwarten; freilich dürfen wir sie auch nicht zu gering schätzen, denn sie haben uns ja u. a. zu der hochinteressanten Tatsache geführt, daß der alte Stassche Stickstoffwert N = 14,04 unmöglich richtig sein kann und mit ihm auch das Atomgewicht des Silbers herabgemindert werden muß.

Scheuer gelangt endlich auf Grund der nun mit Gray und Burt übereinstimmend gewordenen Dichte des Salzsäuregases 1,6394 und auf Grund des von Gray und Burt gefundenen Volumenverhältnisses in der bereits oben angegebenen Weise zu dem Atomgewicht des Chlors **Cl = 35,465.** Aus den direkt gefundenen Grenzdichten erhält er:

$$HCl = \frac{1 - 0{,}007425}{1 - 0{,}000970} \cdot \frac{1{,}6394}{1{,}4290} \cdot 32 = 36{,}474.$$

Daraus folgt das Atomgewicht **Cl = 35,467.**

Als Mittel aller 49 Dichtebestimmungen des Chlorwasserstoffs, wie sie — nach seiner Berechnung — aus der Untersuchung von Gray und Burt resultierten sowie von ihm selbst erhalten wurden, gibt Scheuer als Atomgewicht des Chlors **Cl = 35,466.**

Er rühmt die Übereinstimmung dieser Zahl mit der von Guye und Fluß (siehe 6.) erhaltenen gleichen Zahl — wir halten sie jedoch entschieden für zu hoch und seinen früheren vorläufigen, abgerundeten Wert Cl = 35,45 für der Wahrheit näher liegend.

Bemerkung. Gray und Burt fanden im früheren Stadium ihrer Arbeit (1908), wobei sie für die Platingewichte eine andere Korrektion anwandten als für die Messinggewichte, obwohl beiderlei Gewichte in der Luft miteinander verglichen waren, die Dichte (Gewicht des Normalliters) des Chlorwasserstoffs = 1,63885 g, während sie den in ihrer definitiven Publikation von 1909 angeführten, um + 0,0003 höheren Wert, d = 1,63915 g erhielten, als sie für die Messinggewichte und für die Platingewichte die gleiche Vakuumkorrektion annahmen.

Scheuer führt auf Seite 596 seiner Arbeit ausdrücklich an, daß er bei seinen Dichtebestimmungen für die Messinggewichte eine andere Korrektion anwandte als für die Platiniridiumgewichte. Scheuer muß demnach denselben Fehler begangen haben, wie Gray und Burt zuerst (1908), aber auch im „Nachworte", bei dessen Niederschrift er die neue Arbeit der englischen Forscher bereits kannte, erwähnt er mit keinem Worte den durch die

zweierlei Vakuum-Korrektionsarten veranlaßten Unterschied in der Dichte des Chlorwasserstoffs.

Wir haben nun aus den Originaldaten von Scheuer, unter Annahme der gleichen Vakuumkorrektion für die Messing- und die Platiniridiumgewichte, in einigen seiner Versuche die Dichte des Chlorwasserstoffs neu berechnet und gelangten zu dem auffallenden Resultate, daß die erhaltenen neuen Dichtewerte sämtlich kleiner sind, als die Originalwerte von Scheuer, und zwar bis um —0,0002 g kleiner, während Gray und Burt durch Anwendung der gleichen Korrektion, eine um +0,0003 höhere Dichte erhielten. Wir können auf diesen Widerspruch, der möglicherweise davon herrührt, daß die gleiche Korrektion nicht auch auf die Ausmessung der Scheuerschen Apparatenteile angewandt werden konnte, nur aufmerksam machen und bemerken, daß einer Erniedrigung der Dichte des Chlorwasserstoffs um —0,0002 eine Erniedrigung des Atomgewichts des Chlors von Cl = 35,465 auf 35,460 entsprechen würde.

11. Richards und Willard, 1910[10]). Diese ausgedehnte Untersuchung gehört zu den schönsten und genauesten, die aus dem Laboratorium von Richards hervorgegangen sind, und mit Rücksicht auf die Frage nach dem richtigen Verhältnis unserer fundamentalen Atomgewichte zu der primären Sauerstoffbasis, ist sie auch von ausnehmender Wichtigkeit. Ihren Zweck bildete eine möglichst direkte Bestimmung des Verhältnisses zwischen dem Silber und dem Sauerstoff, durch Vermittlung des Lithiumperchlorats und des Lithiumchlorids, oder wie Richards es ausdrückt:

$$\frac{4O}{LiCl} \cdot \frac{LiCl}{Ag} = \frac{4O}{Ag}.$$

Das LiCl befindet sich links im ersten Verhältnis im Nenner und im zweiten im Zähler und fällt somit aus der Berechnung heraus. Daraus ergibt sich die interessante Tatsache, daß die Bestimmung des Atomgewichts des Silbers, der Endzweck der Untersuchung, von der völligen Reinheit des Lithiumchlorids unabhängig ist, vorausgesetzt, daß für die Ermittlung der beiden Verhältnisse $LiCl:LiClO_4$ und LiCl:Ag ein Lithiumchlorid, welches genau nach ein und derselben Methode dargestellt wurde, verwendet wird. Daß die Autoren ein atomgewichtsreines Lithiumchlorid verwendet haben, welches ihnen auch erlaubte, diese Konstante für das Lithium neu zu bestimmen, macht ihre Arbeit um so verdienstvoller.

Die Arbeit zerfällt in zwei Teile. Im ersten wurde das Verhältnis von Lithiumchlorid zu Chlorsilber, sowie zu Silber bestimmt, während im zweiten Teile das Verhältnis des Lithiumchlorids zum Sauerstoff durch Überführung des Chlorids in das Perchlorat ermittelt wurde. In einer gedrängten Wiedergabe der von den Autoren erhaltenen Resultate müssen wir eine Unzahl höchst wichtiger, für jeden Anorganiker sehr belehrender Einzelheiten übergehen und uns nur auf die leitenden Punkte beschränken.

Im ersten Teile folgt, nach einer wichtigen historischen und theoretischen Einleitung, eine diesem Handbuch (Bd. II, 1, S. 106) entnommene Übersicht der bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Lithiums und ihre Diskussion. Im experimentellen Teil wurden bei der Reinigung der Reagenzien, bei der Darstellung des reinen Silbers, bei den nur mit Hilfe der Elektrizität ausgeführten Erhitzungen usw. die bisherigen peinlichsten

Vorsichtsmaßregeln beobachtet. Zur Reinigung des Lithiummaterials, wobei die letzten Spuren von Ca, Mg, K und Na entfernt werden mußten, bedienten sich die Verfasser verschiedener Methoden, besonders des Umkristallisierens des Nitrats und Perchlorats unter zentrifugalem Ausschleudern, aber dieser Methode ging die Fällung des schwerlöslichen Lithiumfluorids voraus, wodurch besonders das 16 mal leichter lösliche Natriumfluorid entfernt wird. Das Nitrat wurde in das Carbonat und dieses durch unvollständiges Auflösen in das Chlorid umgewandelt, wobei die letzte Spur von Salpetersäure durch Hydrazinhydrat entfernt wurde. Das Perchlorat wurde durch vorsichtiges Erhitzen in Platingefäßen in das Chlorid umgewandelt. Das Reinigungsverfahren wurde bei verschiedenen Präparaten variiert. Das erhaltene atomgewichtsreine Lithiumchlorid war spektroskopisch natriumfrei.

Die Atomgewichtsbestimmung des Lithiums wurde nach zwei Methoden ausgeführt, bei denen stets vom wasserfreien Lithiumchlorid ausgegangen wurde. Dieses wurde durch Schmelzen in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoff und dann von Stickstoff im wasserfreien und neutralen Zustande erhalten. Nach der ersten Methode wurde das Chlorid, nach dem Wägen, in viel Wasser gelöst und in der bei der Richards-Schule üblichen Weise mit einer Lösung der äquivalenten Menge von reinem Silber gefällt. Nach Zusatz eines geringen Überschusses einer verdünnten Silberlösung wurde das gefällte Chlorsilber mit ebensolcher Lösung und schließlich mit Wasser gewaschen und das Chlorsilber nach dem Trocknen und Schmelzen gewogen. Die geringe Menge Chlorsilber, welche infolge seiner Löslichkeit in Wasser, die durch Abkühlen der Lösung auf 0° stark herabgemindert wurde — letzterer Kunstgriff ist von großer analytischer Wichtigkeit —, in das Filtrat gelangt war, wurde nephelometrisch bestimmt (siehe Bd. II, 1, S. 182 und S. 197—199). Wir übergehen die Resultate von 13 vorläufigen Versuchen, welche das Atomgewicht Li = 6,943 (6,938—6,945) ergeben haben und führen nur die Resultate der sieben endgültigen Versuche an (Vakuumgewichte).

LiCl g	AgCl g	$\frac{LiCl}{AgCl}$	Atomgew. Li (Ag = 107,880)
6,28662	21,25442	0,295779	6,9391
5,82076	19,67873	0,295790	6,9407
6,70863	22,68030	0,295791	6,9409
6,24717	21,12073	0,295784	6,9399
5,50051	18,59600	0,295790	6,9407
8,34521	28,21438	0,295779	6,9391
6,65987	22,51564	0,295789	6,9406
		Mittel: 0,295786	6,9401

Der mittlere Fehler dieser Zahl ist nur ± 0,0006, der wahrscheinliche Fehler ± 0,0002.

Die zweite Methode bestand in der Ermittelung des Verhältnisses LiCl : Ag. Dabei verfuhr man wie oben und bestimmte den Moment der Reaktion, wo in der auf 0° gekühlten Lösung über dem Chlorsilber weder Chlorionen noch Silberionen im Überschuß vorhanden waren, auf nephelometrischem Wege, wobei infolge der geringeren Löslichkeit des Chlorsilbers das Ende der Reaktion durch die Trübungen viel genauer als bei gewöhnlicher Tem-

peratur ermittelt werden konnte. Wir übergehen zwei vorläufige Versuche und führen die Resultate der sieben definitiven Versuche an.

LiCl g	Ag g	LiCl/Ag	Atomgew. Li (Ag = 107,880)
5,82422	14,82035	0,392988	6,9386
6,28662	15,99687	0,392991	6,9389
5,82076	14,81122	0,392997	6,9396
6,70863	17,07038	0,392998	6,9397
6,24717	15,89620	0,392998	6,9397
7,75349	19,72977	0,392984	6,9382
7,99108	20,33415	0,392988	6,9386
		Mittel: 0,392992	6,9390

Der mittlere Fehler dieser Zahl beträgt nur ±0,0005, der wahrscheinliche Fehler ist kleiner als ±0,0002.

Der nach der ersten Methode erhaltene Wert Li = 6,940 unterscheidet sich nur sehr wenig von dem nach der zweiten Methode erhaltenen Wert Li = 6,939. Für die weiteren Zwecke dieser Untersuchung ist von Wichtigkeit, daß das Verhältnis der beiden Verhältniszahlen 0,392992 : 0,295786 = 1 : 1,32864 ist, d. i. daß die aus dem angewandten Silber erhaltene Chlorsilbermenge mit dem von Richards und Wells (s. Bd. II, 1, S. 182) gefundenen Verhältnis Ag : AgCl = 1 : 1,32867 sehr gut übereinstimmt, welcher Zahl 0,393002 statt der oben gefundenen Zahl 0,392992 entspricht. Für die weiteren Berechnungen gehen die Verfasser von dem Mittel der beiden Zahlen: 0,392997 aus.

Im zweiten Teile der Abhandlung wird das Verhältnis des Chlorlithiums zum Sauerstoff besprochen. Zu diesem Zwecke wurde reines, geschmolzenes und gewogenes Lithiumchlorid in einem geringen Überschuß von Überchlorsäure gelöst und die Lösung wurde in einem passend eingerichteten Kolben aus Quarzglas eingedampft. Die gebildete Salzsäure wurde mitsamt den letzten Spuren von Chlorsäure durch Wasserdampf entfernt und zuletzt wurde das gebildete Lithiumperchlorat zur Entfernung der letzten Spuren von Wasser langsam bis auf 280—300° im trockenen Luftstrome erhitzt. Die ganze Operation nahm drei Tage in Anspruch. Nach dem Umschmelzen bei 236° wurde das erhaltene kristallinische und durchsichtige Perchlorat gewogen. Nach dem Wägen wurde es auf etwaige Verunreinigungen: Chlorid, Chlorat, Hydroxyd und Wasser geprüft. Die Menge des ersteren betrug weniger als 0,002 Proz.; beim letzten, besten Versuch war kein Chlorid zugegen. Vom Chlorat war höchstens 1 Teil in 300000 vorhanden. Hydroxyd war in dem völlig neutral reagierenden Salz nie zugegen. Wasser konnte in dem bei 300° getrockneten Perchlorat bisher nicht nachgewiesen werden und die Anwesenheit von 0,001 Proz. würde das Atomgewicht des Silbers nur um 0,002 erhöhen.

Zuerst wurden vier vorläufige Versuche ausgeführt, welche nach Anbringung von Korrektionen für die anwesenden Spuren von Chlorid und Chlorat im Perchlorat das Resultat Ag = 107,872 ergaben; mit der dabei gewonnenen Übung wurden die folgenden sechs definitiven Synthesen ausgeführt, wobei die obigen Korrektionen und auch die Vakuumkorrektion für die Substanzgewichte angebracht wurden.

LiCl g	$LiClO_4$ g	$\frac{4O}{LiCl}$	$\frac{4O}{Ag}$	Atomgew. des Silbers
5,09744	12,79265	1,50962	0,593276	107,876
4,20534	10,55416	1,50970	0,593307	107,870
4,54205	11,39912	1,50969	0,593302	107,871
4,45070	11,17008	1,50974	0,593323	107,867
7,11167	17,84842	1,50974	0,593323	107,867
8,99846	22,58273	1,50962	0,593276	107,876
	Mittel:	1,50968	0,593301	**107,871**

Die Zahlen der Spalte IV erhält man durch Multiplikation der Zahlen der Spalte III mit der Verhältniszahl LiCl : Ag = 0,392997 : 1 und die der letzten Spalte V erhält man, wenn man 64 durch die Zahlen der Spalte IV dividiert. Der mittlere Fehler ist Ag = 107,871 ± 0,003 und ebenso groß ist auch der wahrscheinliche Fehler.

Die Unsicherheit dieser Zahl liegt nach den Autoren möglicherweise darin, daß diejenigen Perchloratpräparate, welche zu den niedrigen Resultaten geführt haben, etwas Wasser zurückgehalten haben könnten; deshalb betrachten sie die Zahl 107,871 als die niedrigste Grenze, was mit Rücksicht auf das von Baxter und Tilley in 8. erhaltene Resultat, Ag = 107,85, von großer Bedeutung ist. Mit Rücksicht darauf, daß der letzte Versuch, der mit der größten Substanzmenge ausgeführt wurde, die geringste Zersetzung des Perchlorats aufwies und das etwas höhere Resultat **Ag = 107,876** ergab, halten die Verfasser diese Bestimmung „möglicherweise für die beste".

Die endgültige Entscheidung über die dritte Dezimalstelle des Atomgewichts des Silbers (und auch des Chlors) kann erst erbracht werden, wenn man die geringe, im Lithiumperchlorat zurückgebliebene Spur Wasser bestimmt haben wird. Aber das Resultat der vorliegenden Arbeit ist nicht nur deshalb von großer Bedeutung, weil der bisherige Stassche, für höchst genau gehaltene Wert des Lithiums von 7,00 zu Li = 6,940 korrigiert wurde, sondern weil wir durch Korrektion des klassischen Silberwertes von Stas, Ag = 107,930 auf 107,876 bzw. 107,871 (Differenz = 0,06) dem wahren Werte dieses wichtigsten fundamentalen Atomgewichts um einen großen Schritt näher gekommen sind. Je mehr wir uns aber dem wahren Werte nähern, desto mehr Arbeit kostet jeder weitere Schritt nach vorwärts. Die definitive Wahl zwischen den Werten Ag = 107,871 und 107,876 ist, wie gesagt, zurzeit nicht möglich, aber es gibt eine Anzahl Gründe, welche die höhere Zahl, Ag = 107,876, richtiger erscheinen lassen. Zunächst ist es wahrscheinlich, daß die niedrigeren Silberwerte der unvollständigen Entwässerung des Lithiumperchlorats zuzuschreiben sind. Ferner besteht ein inniger Zusammenhang zwischen den Atomgewichten des Silbers, des Chlors und des Stickstoffs. Dem niedrigen Wert Ag = 107,871 entsprechen die auffallend niedrigen Werte Cl = 35,454 und N = 14,003, welche ohne weitere Beweise nicht leicht als richtig anzunehmen sein werden, während die dem Atomgewicht Ag = 107,876 entsprechenden Werte Cl = 35,4556 ± 0,0019 (Unsicherheit) und N = 14,006 (± 0,0015) nicht unwahrscheinlich niedrig erscheinen. Die gegenseitige Abhängigkeit der fundamentalen Atomgewichte wird noch am Schlusse dieses Aufsatzes behandelt werden.

Die Atomgewichte des Silbers und Chlors.
(Die indirekt ermittelten Silberwerte sind eingeklammert.)

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht des Cl (O = 16, H = 1,00762)	Atomgewicht des Ag (O = 16)
Dixon und Edgar	1905	H : Cl : HCl	35,463	(107,899)
Guye und Ter-Gazarian	1906	Gasdichte des HCl	35,461	(107,892)
Noyes und Weber	1908	H : Cl : HCl	35,452	(107,865)
Edgar	1908	H : Cl : HCl	35,461	(107,892)
			35,462	(107,896)
Guye und Fluß	1908	Analyse des NOCl	35,468 u. 35,471	—
		bevorzugte Zahl	35,466	(107,903)
Richards, Köthner und Tiede	1909	$NH_4Cl : AgCl$	35,457*	107,880*
		mit H = 1,00787 (Noyes) berechnet	35,456	107,878
Baxter und Tilley	1909	$J_2O_5 : 2Ag$	—	107,85
Gray und Burt	1909	Vol. HCl : Vol. H_2	35,459	(107,885)
		Mol.-Gew. des HCl, ermittelt nach der Methode der Grenzdichten	35,461	(107,892)
		Mittelwert	35,460	(107,889)
Scheuer	1909	A. Mol.-Gew. des HCl, berechnet nach der Methode:		
		a) der Molekularvolumina (mit Leducs Werten)	35,442	—
		(mit Briners Werten)	35,445	—
		b) der Grenzdichten, direkt	35,449	—
		(mit Leducs Werten)	35,452	—
		(mit Briners Werten)	35,454	—
		c) der krit. Daten Leducs	35,443	—
		der krit. Daten Briners	35,446	—
		Aus Gray und Burts Volumverhältnis 2H : Cl und der Dichte 1,6394	35,466	—
		Mittelwert aus den obigen Resultaten 1, 2, 4, 5, 6, 7	35,447	—
		Vorläufiger Endwert für das Atomgewicht	35,45	(107,86)
		B. Nachwort. Volumverhältnis H : Cl von Gray und Burt, Dichte von Scheuer	35,465	—
		Direkt gefundene Grenzdichten	35,467	—

Autor	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht des Cl (O = 16, H = 1,00762)	Atomgewicht des Ag (O = 16)
		Mittelwert aller 49 Dichtebestimmungen, umgerechnet von Scheuer	35,466	(107,903)
Richards und Willard	1910	$LiCl:Ag/LiCl:LiClO_4 = 4O:Ag$	35,454*	107,871*
		wahrscheinlich richtiger	35,456**	107,876**

Aus der obigen Übersicht ergibt sich, daß der neue von Richards und Willard ermittelte Silberwert Ag = 107,876 der am wahrscheinlichsten richtige ist und durch „Aufrunden" geht er in den von der internationalen Atomgewichtskommission angenommenen Wert Ag = 107,88 über. Wir werden in diesem Werke von nun an die fundamentalen Atomgewichte zunächst auf den Wert Ag = 107,880 beziehen, wobei wir ihre Zahlenwerte mit drei Dezimalstellen angeben werden, führen aber gleichzeitig die auf den wahrscheinlich richtigeren Wert Ag = 107,876 bezogenen an. In der dritten Spalte geben wir endlich die auf den wahrscheinlichen Minimalwert Ag = 107,871 bezogenen Werte an, für den Fall, daß sich dieser Wert in der Zukunft als der richtigere erweisen sollte.

Silber	Ag = **107,880**	Ag = **107,876**	Ag = **107,871**
Chlor	Cl = **35,457**	Cl = **35,456**	Cl = **35,454**
Brom	Br = **79,916**	Br = **79,913**	Br = **79,909**
Jod	J = **126,926**	J = **126,922**	J = **126,916**
Natrium	Na = **22,997**	Na = **22,996**	Na = **22,995**
Kalium	K = **39,096**	K = **39,094**	K = **39,093**
Stickstoff	N = **14,0084**	N = **14,006**	N = **14,003**
Schwefel	S = **32,069**	S = **32,066**	S = **32,062**

Die Atomgewichte der übrigen Elemente werden wir auf die Silberbasis Ag = 107,880 und die ihr entsprechenden fundamentalen Atomgewichte beziehen. Wenn aber sehr genaue Bestimmungen vorliegen, so werden wir auch die auf die zweite Reihe, Ag = 107,876 usw., bezogenen Atomgewichtswerte anführen, da wir in dieser Weise einem dauernden Zustande näher zu kommen glauben.

Über die Unsicherheit der fundamentalen Atomgewichte des Silbers und des Chlors.

Es erübrigt noch, die oft gestellte Frage zu beantworten: Welche Genauigkeit, Verläßlichkeit bzw. Unsicherheit den fundamentalen Atomgewichten des Silbers, des Chlors und des Stickstoffs zukommt und speziell die oft aufgeworfene Frage: Kann man die dritte Dezimalstelle derselben als sicher bestimmt annehmen oder nicht?

Die Antwort lautet: Diese Unsicherheit ist kleiner, wenn man von der neben Sauerstoff als konstant angenommenen Silberbasis ausgeht und größer, wenn man die Atomgewichte des Silbers, des Chlors und des Stickstoffs nur auf die Sauerstoffbasis O = 16 bezieht.

a) Nimmt man für den Augenblick das Atomgewicht des Silbers als

genau bestimmt an, z. B. Ag = 107,876, so erhält man aus dem von Richards und Forbes bestimmten Verhältnis $Ag:NO_3 = 100:57,479 \pm 0,001$ (Unsicherheit) das Atomgewicht $N = 14,0060 \pm 0,0011$ (Unsicherheit). Diese Unsicherheit des kleinen Atomgewichts ist absolut — klein, aber relativ — bedeutend.

Würde man umgekehrt von dem als genau bestimmt angenommenen Atomgewicht des Stickstoffs ausgehen, z. B. N = 14,006, so würde man auf Grund desselben Verhältnisses $Ag:NO_3$ zu dem Atomgewicht des Silbers $Ag = 107,876 \pm 0,0019$ (Unsicherheit) gelangen. Daraus folgt, daß dasselbe sicher zwischen den Grenzen Ag = 107,874—107,878 liegt.

Unter derselben Annahme, daß Ag = 107,876 genau bestimmt vorliegt, erhält man aus dem von Richards und Wells ermittelten Verhältnis $Ag:Cl = 100:32,867 \pm 0,0018$ das Atomgewicht des Chlors $Cl = 35,4556 \pm 0,0019$.

Es ist also selbst in diesem angenommenen idealen Falle das von allen Atomgewichten am genauesten bestimmte, dasjenige des Chlors in seiner dritten Dezimalstelle mit einer Unsicherheit von nahezu ± 2 Einheiten behaftet.

b) Bezieht man die angeführten drei fundamentalen Atomgewichte nur auf die unveränderliche Sauerstoffbasis O = 16, so wird ihre Unsicherheit viel größer.

Was zunächst das Atomgewicht des Stickstoffs anbelangt, so haben die Versuche, dieses mit Hilfe von physikalisch-chemischen und volumetrischen Methoden auf das Atomgewicht des Sauerstoffs direkt zu beziehen, das wertvolle Resultat ergeben, daß der alte, klassische Wert, N = 14,044, um mehr als drei Einheiten der zweiten Dezimalstelle zu hoch ist, doch kommen wir auf Grund der Resultate neuester Forschungen zu der Erkenntnis, daß die als die wahrscheinlich genaueste angesehene Zahl $N = 14,009 \pm 0,001$ um mehrere Einheiten zu hoch sein muß und daß sie eventuell bis auf N = 14,003 sinken kann.

Ich möchte hier erwähnen, daß Guye und Drouginine[11]) durch Analyse des N_2O_4 als Mittel von sieben Analysen die Zahl N = 14,010 gefunden haben. Dagegen fand ganz neuerdings Wourtzel[12]) durch Ermittelung des Gewichtes von Sauerstoff, welches ein bekanntes Gewicht NO (fest) zur Überführung in N_2O_4 (fest) verlangt, als Mittel von fünf Versuchen die wahrscheinlich richtigere Zahl N = 14,007 (die extremen Werte waren 14,005—14,008).

Das Atomgewicht des Stickstoffs besitzt in Wirklichkeit eine Unsicherheit von etwa ± 3 Einheiten der dritten Dezimalstelle und die mittlere Zahl ist etwa $N = 14,006 \pm 0,003$ und dieser würde ein mit einer relativ großen Unsicherheit behaftetes Atomgewicht des Silbers, $Ag = 107,876 \pm 0,005$ entsprechen, mit den Grenzen 107,871—107,881.

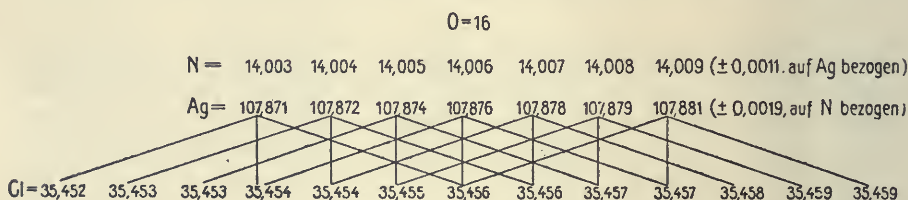
Aus der oben gegebenen „Übersicht" ist ersichtlich, daß die höchste dieser Grenzzahlen für das auf die Sauerstoffbasis O = 16 bezogene Atomgewicht des Silbers aus einigen jüngst ausgeführten modernen Untersuchungen zu folgen scheint, und wenn das Resultat der mustergültigen Untersuchung von Gray und Burt auch ganz genau wäre, so würde sich die noch höhere Zahl Ag = 107,889 ergeben. Die Genfer Untersuchungen führen sogar zu der noch höheren Zahl 107,903.

Die niedrigste dieser Grenzzahlen, Ag = 107,871, ergibt sich dagegen als Mittelwert aus der prachtvollen Arbeit von Richards und Willard. Diese Zahl hat eine experimentelle Unsicherheit von $\pm 0,003$, ohne Rücksicht

auf die geringe Unsicherheit des Verhältnisses LiCl : Ag, welche ebenfalls eine Unsicherheit des Atomgewichts des Silbers von $\pm 0,0014$ bedingt.

Wenn wir aber, wie es die Autoren selbst tun, der Zahl Ag = 107,876 den Vorzug geben, so können wir, ohne die Genauigkeit derselben zu überschätzen, annehmen, daß sie im ganzen mit einer Unsicherheit (bezogen auf O = 16) von etwa $\pm 0,004$ bis $\pm 0,005$ behaftet ist.

Was das Atomgewicht des Chlors anbelangt, so haben wir oben gezeigt, daß es, bezogen auf die Silberbasis Ag = 107,876, Cl = 35,456 $\pm 0,0019$ beträgt. Bezieht man es aber durch den oben angegebenen Zyklus von Relationen auf die Sauerstoffbasis O = 16, so halten wir es für sehr wahrscheinlich richtig, wenn wir mit Rücksicht auf die obige Unsicherheit des Atomgewichts des Silbers dem Chlorwerte die gesamte Unsicherheit von Cl = 35,456 $\pm 0,003$ oder möglicherweise bis $\pm 0,004$ zuschreiben, oder, mit anderen Worten: Das Atomgewicht des Chlors beträgt wahrscheinlich Cl = 35,456, es kann aber zwischen 35,453—35,459 oder vielleicht sogar zwischen 35,452—35,460 liegen. Die gegenseitige Abhängigkeit der Atomgewichte des Sauerstoffs als Basis, des Stickstoffs, des Silbers und des Chlors und die (kleinere, direkte) Unsicherheit dieser Zahlen haben wir in der folgenden Tabelle in übersichtlicher Weise veranschaulicht.



Die Tabelle drückt etwas geometrisch aus, was sich nicht gut mathematisch ausdrücken läßt: Je weiter wir uns von der Mittellinie N = 14,006, Ag = 107,876, Cl = 35,456 nach rechts oder links entfernen, desto weniger wahrscheinlich richtig werden die entsprechenden Atomgewichtswerte.

Zum Schluß sei noch eine Bemerkung gemacht.

Die physikochemischen Methoden, welche angewendet wurden, um die Atomgewichte der fundamentalen Elemente Stickstoff und Chlor zu bestimmen und von ihnen aus zu dem wahren Atomgewicht des Silbers zu gelangen, besitzen nicht die notwendige Genauigkeit, ja sie sind sogar recht weit davon entfernt, um über die dritte Dezimalstelle dieser und der von ihnen abhängigen Atomgewichtswerte eine Entscheidung zu liefern. Ob und inwiefern die rein chemisch-gravimetrischen Atomgewichtsmethoden die dazu nötige Schärfe einst erlangen werden — das bleibt eine offene, erst von der Zukunft zu beantwortende Frage.

Nach Abschluß des vorstehenden Artikels erschien eine Arbeit von A. Stähler und F. Meyer[13]) „Neubestimmung des Verhältnisses der Molekulargewichte von Kaliumchlorat und Kaliumchlorid". Das Prinzip der Methode besteht in der Überführung des $KClO_3$ durch HCl in KCl und in der Ermittlung des Verhältnisses KCl : 3O. Da aber Kaliumchlorat beim Schmelzen behufs Entwässerung zersetzt wird, so wurden Kristalle des reinen, luft-

trockenen Salzes in den Zersetzungskolben aus Quarz gebracht und ihr Wassergehalt durch Wägen in P_2O_5 ermittelt. Das Chlorat wurde durch Eindampfen mit HCl und Schmelzen im Stickstoff in Kaliumchlorid übergeführt und die mit den HCl-Dämpfen mitgerissenen Teile KCl wurden als $KClO_4$ gewogen. In den fünf definitiven Versuchen wurde aus 10,03177 bis 12,05095 g $KClO_3$ 6,10269—7,33096 g KCl erhalten. Im Mittel ist $KClO_3$: KCl = 1,643819 : 1; der mittlere Fehler ist ± 0,000015. Für O = 16 und K/Cl = 1,102641 (Richards und Stähler) ist KCl = 74,5551; K = 39,0973 und **Cl = 35,4578**.

Kritische Bemerkung. Diesem Chlorwerte entspricht

Ag = 107,8825 ± 0,0025.

Hätten die Verfasser in den mit 7 Wägungen verbundenen Operationen aus 10 g $KClO_3$ statt 6,08338 g nur um 0,00004 g (= mittl. Fehler!) weniger KCl erhalten, so würde folgen: Ag = 107,880 und Cl = 35,457. (Vgl. auch Bd. II, 1, S. 178, Z. 5—14 v. u.) Auch diese Arbeit kann nicht über die dritte Dezimalstelle der fundamentalen Atomgewichte entscheiden!

---

1) Edgar, Phil. Trans. **209**, A. 1, 1908.
2) Guye u. Fluß, Journ. chim. phys. **6**, 732—768, 1908.
3) Richards, Köthner u. Tiede, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 6—20, 1909.
4) Baxter u. Tilley, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 201—221, 1909.
5) Gray u. Burt, Journ. Chem. Soc. Trans. **95**, 1633—1671, 1909.
6) Guye, z. B. Journ. chim. phys. **3**, 349; Compt. rend. **147**, 925, 1908.
7) Gray, Proc. Chem. Soc. **23**, 119, 1907.
8) Gray u. Burt, Proc. Chem. Soc. **24**, 215, 1908.
9) Scheuer, Zeitschr. phys. Chem. **68**, 575—615, 1909.
10) Herr Prof. Richards hatte die Liebenswürdigkeit, mir für die Zwecke dieses Handbuchs einen Bürstenabdruck dieser Abhandlung zu übersenden. Nach Abschluß unseres Referats ist die Arbeit unterdessen im Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 4—49, 1910 erschienen.
11) Guye und Drouginine, J. chim. phys. **8**, 473, 1910.
12) Wourtzel, Compt. rend. **154**, 115, 1912.
13) Stähler u. F. Meyer, Ztschr. anorg. Chem. **71**, 378, 1911.

Abgeschlossen im März 1912.

Brauner.

Chlor.

Geschichtliches. 1774 wurde Chlor zum ersten Male von Scheele[1]) aus Salzsäure und Braunstein hergestellt. Er sah es als „dephlogistierte Salzsäure" an. Berthollet[2]), der die Salzsäure als eine sauerstoffhaltige Verbindung des hypothetischen Elementes Murium betrachtete, sah im Chlor eine oxygenierte Salzsäure, d. h. eine noch sauerstoffreichere Verbindung des Muriums, da Chlorwasser im Sonnenlicht Sauerstoff abgab. Gay-Lussac und Thénard[3]) vermuteten im Chlor einen Stoff von einfacherer Zusammensetzung; Davy[4]) erkannte das Chlor als Element und nannte es Chlorine (χλωρός grün). Seine Anschauung stützte sich auf die Tatsachen, daß Chlor gegenüber Kohlenstoff in der Glühhitze unverändert bleibt, und daß die meisten Metalloxyde, wenn sie im Chlorstrom geglüht werden, soviel Sauerstoff abgeben wie sie gebunden enthalten. Berzelius[5]) und Schönbein ließen sich längere Zeit nicht von der einfachen Natur des Chlors überzeugen.

Vorkommen. Im freien Zustande wird das Chlor nicht angetroffen; als Chlorwasserstoff findet es sich in kleinen Mengen in Vulkangasen, an Metalle gebunden und als Chlorion Cl' kommt es im Quell-, Fluß- und Meerwasser vor. Im Meerwasser ist Chlor — mit etwa 2 Proz. — das vorwiegende Element unter den gelösten Stoffen, während in den Kochsalz- und Solquellen der Chlorgehalt noch wesentlich höher, bis über 15 Proz., ansteigt. Von einfachen Chloriden sind die wasserfreien Mineralien Steinsalz $NaCl$, Sylvin KCl, Salmiak NH_4Cl, Kerargyrit oder Hornsilber $AgCl$, Nautokit $CuCl$, Cotunnit $PbCl_2$, Kalomel oder Quecksilberhornerz $HgCl$ und der wasserhaltige Bischofit $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ zu nennen. Doppelchloride sind die in Staßfurt vorkommenden Mineralien Carnallit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und der Tachyhydrit $CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$. Ein Oxychlorid ist der Atakamit $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$. Von Doppelsalzen seien angeführt das Hornblei $PbCl_2 \cdot PbCO_3$, der Chlorapatit $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$, der zwar nicht rein, aber mit dem Fluorapatit als isomorphe Mischung vorkommt, der Pyromorphit $3Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2$ und der Kainit $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$. Außerdem sind Chlorverbindungen im pflanzlichen und tierischen Organismus als wesentliche Bestandteile vorhanden.

Bildungsweisen. Chlor ist ein stark elektronegatives Element von großer Affinität zu den meisten übrigen Elementen. Die selbsttätige Abspaltung freien Chlors aus seinen Verbindungen findet demgemäß — von extremen Temperaturen abgesehen — in merklichem Grade nur dann statt, wenn der andere Partner nur schwach elektropositiv ist, nämlich bei den Chloriden der edelsten Metalle und einzelner Metalloide, oder wenn mit der Dissoziation der Übergang von einer höheren Wertigkeit zu einer niederen verknüpft ist

(z. B. $MnCl_4 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2$). In den übrigen Fällen ist zur Entbindung freien Chlors aus seinen Verbindungen die Zufuhr äußerer Energie erforderlich, z. B. in Form von solchen Stoffen, deren Affinität diejenige des Chlors übertrifft (Fluor) oder ihr nahekommt (Sauerstoff und starke Oxydationsmittel); aus geschmolzenen oder gelösten Chloriden wird Chlor durch Entladung der Chlorionen entwickelt, entweder mittels solcher Depolarisatoren, die ein hohes Oxydationspotential besitzen (Braunstein, Permanganate, Chromate, Hypochlorite, Chlorate, Salpetersäure usw.) oder durch unmittelbare Zufuhr elektrischer Energie (Elektrolyse).

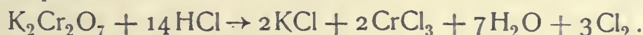
Den **Laboratoriumsverfahren** zur **Darstellung** von Chlorgas liegt das Prinzip der Entladung von Chlorion durch Oxydationsmittel zugrunde.

1. Bei dem gebräuchlichen Verfahren der Darstellung aus Mangandioxyd und Salzsäure nach Scheele nach der Gesamtformel $MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$ ist zu empfehlen, um das Chlor der Salzsäure völlig in freies Chlor überzuführen, entweder auf je 2 Teile HCl vom spez. Gew. 1,13—1,14 und 1 Teil MnO_2 einen Teil konz. H_2SO_4, der mit 1 Teil Wasser verdünnt ist, zu setzen: $MnO_2 + 2HCl + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Cl_2 + 2H_2O$, oder ein Gemenge von 4 Teilen NaCl und 3 Teilen MnO_2 mit 8 Teilen H_2SO_4, die mit 0,5 Vol. H_2O verdünnt ist, auf dem Wasserbade zu erhitzen. Klason[6]) empfiehlt 5 Teile NaCl, 11 Teile 90 proz. MnO_2 und 14 Teile H_2SO_4 (mit gleich. Vol. H_2O verdünnt): $MnO_2 + 2NaCl + 3H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 2NaHSO_4 + Cl_2 + 2H_2O$. Der Braunstein wird vorher, um vorhandenes $MnCO_3$ zu zersetzen, mit HNO_3 und H_2O behandelt; das Chlor wird beim Leiten durch eine konz. Lösung von Kupfersulfat oder über MnO_2 von mitgerissener HCl befreit und durch H_2SO_4 getrocknet.

Beim Eintragen von MnO_2 in kalte konz. HCl bildet sich eine grünbraune Flüssigkeit, die höhere Chloride des Mangans enthält und beim Erwärmen unter Entwicklung von Cl_2 und Bildung von $MnCl_2$ sich entfärbt[7, 8, 9, 10, 11]). Wahrscheinlich ist also $MnCl_4$ das erste Einwirkungsprodukt von MnO_2 auf HCl.

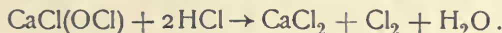
2. Zur Darstellung kleinerer Mengen von Chlor wird Kaliumpermanganat empfohlen; bei Anwendung des reinen kristallisierten Salzes, auf das man starke Salzsäure auftropfen läßt, erhält man reines Chlor[12]).

3. Die Entwicklung von Chlor aus Kaliumbichromat und Salzsäure ist wegen der Regelmäßigkeit des Stromes und der Reinheit des Chlors zu empfehlen:



$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3Cl_2 .$$

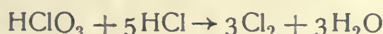
4. Aus Chlorkalk und Salzsäure entsteht ebenfalls Cl_2[13, 14, 15]):



$$CaCl(OCl) + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + Cl_2 + H_2O .$$

Das so gewonnene Chlorgas ist jedoch nicht frei von Sauerstoff. Zur bequemeren Handhabung für den Gasentwickler kann man den Chlorkalk entweder für sich oder mit $^1/_4$ Gips vermengt in Würfel pressen (Cl. Winkler[16]) und andere[6, 17])).

5. Bei der Umsetzung von Chloraten mit Salzsäure entsteht neben Chlor:



$$HClO_3 + 5HCl \rightarrow 3Cl_2 + 3H_2O$$

auch Chlordioxyd: $2HClO_3 + 2HCl \rightarrow 2ClO_2 + Cl_2 + 2H_2O$. (Diese Gleichungen geben natürlich nur das Endergebnis wieder, während der Mechanismus der Umsetzung wesentlich verwickelter ist, vgl. J. Sand, Sirk[20]) u. a.)

Durch eine heißgesättigte Lösung von $MnCl_2$ in konz. Salzsäure wird das beigemengte ClO_2 zum größten Teile zerstört, vollständiger beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, wobei jedoch Sauerstoff statt dessen auftritt[18, 19]).

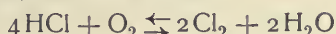
Die **technische Gewinnung** von Chlor ist ein Glied in der Kette der sogenannten chemischen Großindustrie und hat daher mit dieser in den letzten Jahrzehnten tiefgreifende Wandlungen erlitten. Unter der Alleinherrschaft des Leblanc-Verfahrens für die Sodaherstellung wurde das Chlor des in erster Linie in Betracht kommenden Rohstoffes, des billigen Kochsalzes, zunächst in der Form von Salzsäure gewonnen. Diese vorteilhaft zu Chlor zu oxydieren, war die von dem Weldon-Verfahren gelöste Aufgabe, wobei HCl durch Braunstein oxydiert und aus dem gebildeten $MnCl_2$ das Mangansuperoxyd regeneriert wird. Immerhin werden hierbei etwa 70 Proz. des Chlors der Salzsäure verloren, und als mit dem Eindringen des Solvay-Verfahrens in die Sodaindustrie die vorteilhafte Verwertung der Salzsäure zur Lebensfrage für die Leblanc-Fabriken wurde, trat das Deacon-Verfahren mehr in den Vordergrund, bei dem die Salzsäure durch Sauerstoff, nur unter Vermittlung eines Katalysators, zu einem viel höheren Prozentsatze zu Chlor oxydiert wird. Gleichzeitig kamen nun auch Chlordarstellungsverfahren zur Anwendung, die nicht von Salzsäure ausgehen, da ja beim Solvay-Prozeß das Chlor des Kochsalzes nicht in Salzsäure, sondern in Chlorcalcium übergeführt wird. Diese Verfahren gehen daher von Chlorcalcium oder aber von Chlormagnesium aus, das in den Mutterlaugen der Kalisalzgewinnung (oder auch in denen der Salzgewinnung aus dem Meerwasser) in den größten Mengen zur Verfügung steht. Heute endlich, wo die Alkalichloride durch unmittelbare Energiezufuhr mittels Elektrolyse zerlegt werden, wird das Chlorgas direkt aus den Rohstoffen erhalten, so daß jene indirekten Verfahren mehr und mehr in den Hintergrund gedrängt werden.

Neben den genannten haben alle sonst noch zur technischen Gewinnung von Chlor empfohlenen Verfahren[21—29]), wenn überhaupt, nur gelegentliche oder örtliche Bedeutung gewonnen, so daß sie hier übergangen werden können.

Bei dem **Weldon-Verfahren** [30]) dienen die Manganverbindungen eigentlich nur als Sauerstoffüberträger, da sie zum größten Teil nach der Regeneration in den Kreislauf zurückkehren. Das Mangansuperoxyd des natürlichen Braunsteins oder des regenerierten „Weldon-Schlammes" wird in Gefäßen aus Sandstein mit Salzsäure durch Dampf erwärmt, das Chlor abgeleitet und die Manganchlorürlösung der Regeneration zugeführt. Diese Oxydation geschieht in alkalischer Lösung, weil nur in solcher das Oxydationspotential des zweiwertigen Mangans niedrig genug ist, um eine Oxydation zu der vierwertigen Stufe durch den Sauerstoff der Luft zu ermöglichen. Die Lauge wird zunächst mit Calciumcarbonat neutralisiert, wobei gleichzeitig Eisen und andere Verunreinigungen ausfallen, aus der geklärten Lösung mit Kalkmilch Manganohydroxyd gefällt und bei Gegenwart von überschüssiger Kalkmilch Luft eingeblasen. Zur Erzielung des günstigsten Verlaufs der Reaktion, wobei Calciummanganit und Manganomanganit entstehen und $^5/_6$ des Mangans zur vierwertigen Stufe oxydiert werden, ist sorgfältiges Einhalten bestimmter Verhältnisse erforderlich. Doch gelingt es auch in diesem Falle, wie schon erwähnt, in der Regel nicht, mehr als etwa 30 Proz. des Chlors der Salzsäure zu gewinnen.

Dem **Deaconprozeß** [31]), der im Jahre 1868—1870 von dem Engländer Deacon ausgearbeitet wurde, liegt die unmittelbare Oxydation von Chlor-

wasserstoffgas durch Luft, also die Reaktion



$$4\,HCl + O_2 \rightleftarrows 2\,Cl_2 + 2\,H_2O$$

zugrunde, die durch Kupferchlorid katalytisch beschleunigt wird. Während man anfangs geglaubt hatte, wenigstens im Prinzip auf diesem Wege die Salzsäure vollständig in Chlor überführen zu können, wissen wir heute, daß es sich um ein von der Temperatur abhängiges Gleichgewicht handelt. Da die Oxydation mit einer Wärmetönung von etwa + 14000 cal für 1 Mol Cl_2 bei 0^0 verknüpft ist, so muß sich mit steigender Temperatur das Gleichgewicht erheblich nach links, d. h. im Sinne unvollständigerer Oxydation verschieben, während andererseits bei niedriger Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein wird. Als günstigste Temperatur hat sich in der Praxis 400—500^0 erwiesen.

Die genaue Ermittlung der Gleichgewichtsverhältnisse ist nach früheren Arbeiten von J. A. Harker[35]) und Lunge und Marmier[36]) neuerdings von G. N. Lewis[34]) und von Vogel v. Falckenstein[32, 33]) ausgeführt worden (vgl. auch die Berechnungen von Haber[41]). Vogel v. Falckenstein bestimmte das Gleichgewicht auf dynamischem Wege (Durchströmung durch elektrischen Ofen) und verwendete bei 430—500^0 $CuCl_2$, bei 600 bis 670^0 $PtCl_4$ als Katalysatoren. Das Gasgemenge (H_2O, O_2, Cl_2 und HCl) wurde analysiert. Aus der Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes

$$K = \frac{p_{Cl_2}{}^2 \cdot p_{H_2O}{}^2}{p_{HCl}{}^4 \cdot p_{O_2}}$$

ersieht man, daß ein Sauerstoffüberschuß einen verhältnismäßig geringen Einfluß auf das Gleichgewicht hat. Aus den Versuchen, bei denen teils von einem Gemenge von Sauerstoff und Chlorwasserstoff, teils umgekehrt von Chlor und Wasserdampf ausgegangen wurde, ergab sich für log K (wenn man die Partialdrucke in Atmosphären einsetzt):

t ^{0}C.	Direkter Deaconprozeß: $4\,HCl + O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,Cl_2$	Entgegengesetzter Prozeß: $2\,H_2O + 2\,Cl_2 \rightarrow 4\,HCl + O_2$	Mittel:
450^0	+ 1,454	+ 1,383	+ 1,41
600^0	— 0,030	+ 0,036	± 0,00
650^0	— 0,380	— 0,411	— 0,40

Bei etwas tieferen Temperaturen bestimmte G. N. Lewis das Gleichgewicht auf statischem Wege mit $CuCl_2$ als Katalysator, wobei er stets von einem Gemisch von $HCl + O_2$ ausging. Aus zahlreichen Versuchen ergaben sich als Mittelwerte (nach Umrechnung auf den oben definierten Ausdruck von K):

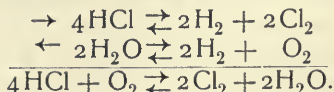
für 352^0 log K = 2,43
386^0 „ K = 1,90
419^0 „ K = 1,52.

Unter der Annahme, daß die Wärmetönung der Reaktion von der Temperatur unabhängig sei und für konstanten Druck 13800 cal betrage, leitet Lewis die thermodynamische Gleichung ab

$$\log K = \frac{6036}{T} - 7{,}244\,,$$

die die Beobachtungen bei diesen Temperaturen gut wiedergibt. Genauere thermodynamische Berechnungen über die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur stellte Vogel v. Falckenstein an. Das Gleichgewicht

des Deaconprozesses läßt sich auffassen als ein Gegeneinanderwirken der Dissoziationen von Chlorwasserstoffgas und von Wasserdampf:



$$\begin{array}{l} \rightarrow\ 4\,HCl \rightleftarrows 2\,H_2 + 2\,Cl_2 \\ \leftarrow\ 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2 \\ \hline 4\,HCl + O_2 \rightleftarrows 2\,Cl_2 + 2\,H_2O. \end{array}$$

Daher muß die Gleichgewichtskonstante des Deaconprozesses der Quotient der beiden Dissoziationskonstanten sein. Für diese letzteren sind nun je nach den benutzten Grundlagen mehrere Temperaturformeln abgeleitet worden, durch deren Kombination man zu untereinander etwas abweichenden Formeln für die Gleichgewichtskonstante des Deaconprozesses gelangt. Auf Grund der Versuche von Nernst und v. Wartenberg[37]) über die Dissoziation von Wasserdampf, der spezifischen Wärmen von Sauerstoff und Wasserstoff nach Holborn und Henning[38]), der Chlorwasserstoffdissoziation nach Dolezalek[39]) und Löwenstein[40]) berechnet Vogel v. Falckenstein

$$\log K = \frac{5750}{T} - 2{,}136 \cdot \log T - 8{,}57 \cdot 10^{-4} \cdot T + 6{,}83 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 0{,}296\,,$$

eine Formel, die den allgemeinen Verlauf nach den Versuchen von Lewis, Lunge und Marmier und Vogel v. Falckenstein gut wiedergibt, allerdings aber bei den tieferen Temperaturen merklich höhere Werte von K liefert, als die Versuche von Lewis.

Die Gleichgewichtskonstante des Prozesses wird gegen 600^0 gleich eins, d. h. bei dieser Temperatur sind Chlor und Sauerstoff gleich starke Oxydationsmittel. Bei tieferer Temperatur hat Sauerstoff, bei höherer Temperatur Chlor unter vergleichbaren Bedingungen der Konzentration, die größere Verwandtschaft zum Wasserstoff. Chlor ist also in der Kälte ein zwar rascher wirkendes, aber schwächeres Oxydationsmittel als Sauerstoff, das heißt, es läßt über einem Reduktionsmittel Wasserstoff von höherem Partialdruck bestehen als der Sauerstoff.

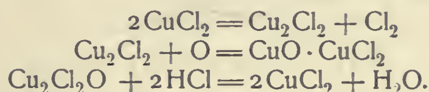
Damit stehen auch die elektromotorischen Kräfte der Chlor-Wasserstoff- und Sauerstoff-Wasserstoff-Kette in Übereinstimmung. Zwar beträgt in einer an $H^{\cdot}$ normalen wäßrigen Salzsäure das reversible Oxydationspotential von Sauerstoff von 1 Atm. Druck + 1,23 Volt bei etwa 18^0, dasjenige von Chlorgas von 1 Atm. Druck + 1,35 Volt; für den vorliegenden Zweck muß man jedoch Lösungen vergleichen, in denen auch die aktiven Massen der Oxydationsprodukte gleich sind, also das Chlorpotential in einer Lösung betrachten, über der der Partialdruck von HCl ebenso groß ist, wie der Wasserdampfdruck über einer normalen $H^{\cdot}$-Lösung; in einer so konzentrierten Salzsäure liegt aber das Chlorpotential erheblich niedriger, als der Wert des Normalsauerstoffpotentials 1,23, wodurch sich das geringere Oxydationsvermögen des Chlors bei Zimmertemperatur bestätigt.

Wie schon oben erwähnt, ist es in der Praxis nicht angängig, mit der Temperatur unter etwa 400^0 C herunterzugehen, weil sonst die Geschwindigkeit der Reaktion zu gering wird, um bei den praktisch erforderlichen Gasstromgeschwindigkeiten das Gleichgewicht noch zu erreichen. Bei $400^0 = 673^0$ absolut beträgt log K nach der Formel von Falckenstein 2,23, nach Lewis 1,72, im Mittel also etwa 2, d. h. $K = 100$. Um zu beurteilen, welchem Umsetzungsgrad dies entspricht, muß man berücksichtigen, daß, wenn man von einem trockenen Chlorwasserstoff-Luft-Gemisch ausgeht, im Endgase ebensoviel Wasserdampf wie Chlor entstanden ist, also $p_{Cl_2} = p_{H_2O}$. Dann wird

$$K = \frac{(p_{Cl_2})^4}{(p_{HCl})^4 \cdot (p_{O_2})} \quad \text{oder} \quad \frac{p_{Cl_2}}{p_{HCl}} = \sqrt[4]{K \cdot p_{O_2}} = 3{,}2 \cdot \sqrt[4]{p_{O_2}}\,.$$

Wählt man die Gasmischung so, daß der Partialdruck des überschüssigen Sauerstoffs im Endgase das eine Mal 0,02, das andere Mal 0,9 Atm. beträgt, so wird p_{Cl_2}/p_{HCl} nur zwischen 2,1 und 3,1 sich bewegen. Der Zersetzungsgrad x, d. h. der Anteil des eingeführten Chlorwasserstoffs, der zu Chlor oxydiert ist, liegt dann, da $p_{Cl_2}/p_{HCl} = x/2(1-x)$ ist, zwischen 81 und 86 Proz. Lewis beobachtete bei 386° und 419° etwa 82 Proz. Mehr als etwa 80 Proz. des Chlorwasserstoffs werden sich also in der Praxis nicht oxydieren lassen. In der Tat betragen die besten Ausbeuten in der Technik, da bei etwas höheren Temperaturen gearbeitet wird (etwa 430°), bei Anwendung eines Gemisches von 40 Proz. HCl und 60 Proz. Luft nur etwa 70 Proz. Nach Vogel v. Falckenstein[33]) ließen sich diese Ausbeuten verbessern, wenn man das austretende Gasgemisch durch H_2SO_4 vom Wasserdampf befreite und wieder auf 430° erhitzte; zur Wiederherstellung des verschobenen Gleichgewichts müßte sich jetzt ein weiterer Anteil von HCl in Cl_2 verwandeln und man käme auf 82,5—85 Proz., bei nochmaliger Wiederholung auf 87—89 Proz. Ausbeute.

Über die Funktion des Katalysators hatten Hensgen und Wislicenus[31]) Vermutungen aufgestellt, die sich nicht aufrecht erhalten ließen. Deacon selbst dachte sich die Wirkung des Katalysators nach folgenden Gleichungen:



$$2\,CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2$$
$$Cu_2Cl_2 + O = CuO \cdot CuCl_2$$
$$Cu_2Cl_2O + 2\,HCl = 2\,CuCl_2 + H_2O.$$

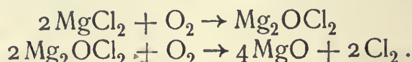
Levi und Bettoni[42]) fanden, daß ebenso wie $CuCl_2$ auch $CuSO_4$, $NiCl_2$, $MnCl_2$, $MgCl_2$ und stark erhitzter Bimsstein allein wirken. Sie meinten daher, daß die katalytische Wirkung nur auf der Avidität zu Wasser beruhe. Levi und Voghera[42]) fanden aber später, daß, wenn sie in ihrer Versuchsapparatur $CuCl_2$ durch 27 Stunden bei 300° dem Salzsäuregas und Sauerstoff aussetzten, 21 Proz. des $CuCl_2$ in Kupferoxychlorid übergeführt wurden, was mit Deacons Anschauungen übereinstimmt. $CuSO_4$ wirkt schlechter als $CuCl_2$. $CaCl_2$, $BaCl_2$, $NiCl_2$ sind schlechte Katalysatoren. $MgCl_2$ wirkt dagegen sehr gut. Je mehr ein Stoff einerseits zur Bildung von Oxychloriden, andererseits zur wenigstens temporären Hydratbildung neigt, ein um so besserer Katalysator ist er.

Auch Versuche über die Wirksamkeit stiller elektrischer Entladung als Katalysator bei niedrigen Temperaturen sind gelegentlich angestellt worden[43]).

Bei der technischen Ausführung[44]) des Verfahrens wird das aus den Sulfatöfen entweichende Chlorwasserstoffgas mit Luft gemischt, in eisernen Überhitzern auf etwa 400° oder höher erwärmt und durch den Kontaktturm, welcher mit kupferchloridgetränkten Ziegelsteinen beschickt ist, geleitet. Das aus dem Turm austretende Gas wird von Salzsäure befreit und getrocknet und enthält 8—10 Proz. Chlor. Zur Verarbeitung dieses verdünnten Chlors auf Chlorkalk hat Hasenclever (Rhenania) eigene Zylinderapparate konstruiert. Hasenclever absorbierte auch den aus den Sulfatöfen entweichenden Chlorwasserstoff vor der Verwendung im Deaconprozeß in Wasser und entwickelte ihn wieder mit 60grädiger Schwefelsäure, weil das ungereinigte Gas durch

seinen Gehalt an Schwefelsäure, Eisenchlorid, Arsen und Flugstaub den Katalysator bald unwirksam macht.

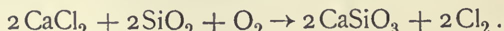
Während beim Deaconprozeß der Wasserstoff des Wassers und der Salzsäure es ist, dessen Affinitäten zu Sauerstoff und Chlor miteinander in Wettbewerb treten, spielen bei der Gewinnung von **Chlor aus Chloriden** Metalle die entsprechende Rolle. Wasserfreies Magnesiumchlorid wird in der Hitze durch einen Luftstrom nach den Gleichungen zersetzt:



$$2\,MgCl_2 + O_2 \rightarrow Mg_2OCl_2$$
$$2\,Mg_2OCl_2 + O_2 \rightarrow 4\,MgO + 2\,Cl_2\,.$$

Die erstere Reaktion ist dieselbe, die man für die beim Deaconprozeß benutzten Chloride annimmt und auf deren raschem Verlaufe die Wirksamkeit dieser Katalysatoren beruht. Das Verfahren ist zuerst (von Weldon-Péchiney) in Südfrankreich zur Verarbeitung der Mutterlaugen von der Meersalzgewinnung, später in Staßfurt zur Verarbeitung der Mutterlaugen der Chlorkaliumfabrikation benutzt worden. Die zahlreichen Erfindungen, die zu seiner Durchführung gemacht worden sind, betreffen im wesentlichen nur die Mittel und Wege, um die Laugen und ihren Eindampfrückstand zu entwässern; denn bei der Erhitzung von wasserhaltigem Chlormagnesium im Luftstrome entsteht mindestens teilweise neben Chlor Salzsäure.

Beim Calciumchlorid und anderen Chloriden reicht die freie Energie der Oxydbildung nicht aus, um Chlor zu entbinden, es muß vielmehr noch die Affinität einer Salzbildung in Anspruch genommen werden, z. B. indem das Chlorid im Gemenge mit Kieselsäure im Luftstrome erhitzt wird:



$$2\,CaCl_2 + 2\,SiO_2 + O_2 \rightarrow 2\,CaSiO_3 + 2\,Cl_2\,.$$

Das heutzutage wichtigste Verfahren der Chlorgewinnung, dasjenige durch **Elektrolyse,** soll weiter unten in einem besonderen Abschnitt („Alkalichlorid-Elektrolyse") besprochen werden.

Verwendung. Die Hauptverwendung findet Chlor als Bleichmittel für Zellulose in allen ihren Formen — Leinen, Baumwolle, gebrauchte Wäsche, Zellstoff, Papier usw. Da färbende Eigenschaften organischer Stoffe in der Regel an ungesättigte Atomgruppen geknüpft sind, so muß die Bleiche entweder in der Absättigung dieser Gruppen oder im oxydativen Abbau der Verbindungen bestehen. Zwar ist die Oxydationskraft des Sauerstoffs der des Chlors unter Umständen überlegen, jedoch ist er viel reaktionsträger und ist daher als Bleichmittel nur bei gleichzeitiger Aktivierung durch Licht — Rasenbleiche — zu gebrauchen. Andererseits ist freies Chlor in den meisten Fällen ein zu stark wirkendes Oxydationsmittel. Es wird daher für Bleichzwecke nur ausnahmsweise (Gasbleiche in der Papierfabrikation) als Gas angewandt, vielmehr fast stets zuvor — und zwar meist im unmittelbaren Anschluß an seine Herstellung — in Hypochlorite übergeführt, entweder in den festen Chlorkalk, der wegen seiner bequemen Transportfähigkeit früher die weitaus größte Menge alles fabrizierten Chlors aufnahm, oder in Bleichlaugen, Lösungen von Natriumhypochlorit, oder in sogenannten „flüssigen Chlorkalk", d. i. das Reaktionsprodukt von Chlor auf Kalkmilch. Hypochlorit wird auch unmittelbar bei den darauf abzielenden Verfahren der Chloralkalielektrolyse gewonnen. Die Bleichwirkung der Hypochlorite kann, je nachdem man in alkalischer, neutraler Lösung, unter dem Einflusse der Kohlensäure der Luft oder mit Säurezusatz arbeitet, entsprechend der damit ansteigenden Reaktionsgeschwindigkeit abgestuft werden.

Die Hypochlorite, besonders Chlorkalk, finden auch als Desinfektionsmittel in großem Maßstabe Anwendung.

Freies Chlor, das in flüssigem Zustande in Stahlflaschen komprimiert in den Handel kommt, dient zur Herstellung von zahlreichen wichtigen organischen Chlorverbindungen wie Tetrachlorkohlenstoff, Chlorsubstitutionsprodukten des Äthans und Äthylens (aus Acetylen und Chlor), Chloroform, Kohlenoxychlorid (Phosgen), Chloressigsäure und anderen. In der Metallindustrie wird Chlor besonders zum Entzinnen von Weißblech, zur Extraktion von Gold aus gewissen Erzen und zur Trennung der Platinmetalle benutzt.

Die physikalischen Eigenschaften des Chlors.

Gasförmiges Chlor.

Bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck ist Chlor ein grüngelbes Gas, dessen Zustand man eher als Dampf ansprechen müßte. Es gehorcht erst oberhalb 200⁰ exakt dem Boyleschen Gesetze (Hans Jahn[47]). Der kritische Punkt liegt nach Dewar[48]) bei + 141⁰ und 83,9 Atmosphären, nach Knietsch[49]) bei + 146⁰ und 93,5 Atmosphären. A. Ladenburg[50]) hatte, mit Vorbehalt einer genaueren Bestimmung, für die kritische Temperatur + 148⁰ angegeben. Aus diesen kritischen Daten berechnen sich für die Größen a und b der van der Waalsschen Gleichung:

Nach:	$a = \frac{27}{64 \cdot 273^2} \cdot \frac{T_k^2}{p_k}$	$b = \frac{1}{8 \cdot 273} \cdot \frac{T_k}{p_k}$
Knietsch	0,01063	0,002050
Dewar	0,01157	0,002259

Bei 0⁰ und 760 mm Druck sollte unter 45⁰ Breite und im Meeresniveau 1 Liter Chlorgas 3,1667 g wiegen, wenn das Molekulargewicht = 70,912 und 1 Liter Sauerstoff = 1,42900 g der Berechnung zugrunde gelegt werden. Auf Luft bezogen berechnet sich dann die theoretische Dichte zu 2,4494.

Als tatsächliche Dichte des Chlors bezogen auf Luft = 1 bei 0⁰ und und 760 mm Druck fanden:

Gay-Lussac und Thénard[51]) 2,47
Bunsen[52]) 2,4482
Leduc[53]) 2,491
Moissan und Binet du Jassoneix[54]) . . 2,490.

Bei etwas höheren Temperaturen fand E. Ludwig[55]) nach der Methode von Bunsen:

Temperatur:	20⁰	50⁰	100⁰	150⁰	200⁰
	2,4807	2,4783	2,4683	2,4609	2,4502

entsprechend der Interpolationsformel

$$D_t = 2{,}4855 - 0{,}00017 \cdot t.$$

Krafft[58]) fand bei 21⁰ und 760 mm den Wert 2,4710. F. P. Treadwell und Christie[56]) fanden:

$$D^{20^0}_{730\,mm} = 2{,}488 \text{ und } D^{10^0}_{725\,mm} = 2{,}489.$$

Der genaueste Wert der Chlordichte ist wohl der von Moissan auf verschiedenen Wegen unter allen Vorsichtsmaßregeln gefundene

2,490 bei 0^0 und 760 mm Druck.

Diese Dichte ist also gegen die theoretische 2,4494 abnorm hoch.

Pier[57]) prüfte die Abweichung des Chlors von den Gasgesetzen bei mittleren Temperaturen.

Die Prüfung des Gay-Lussacschen Gesetzes $v = v_0 (1 + \alpha_v t)$ durch Erwärmen bei konstantem Druck ergab folgende Tabelle:

t	D beob.	v_t ($v_0 = 1$)	α_v Mittel	
			t_1 bis t_2	0^0 bis t
$0{,}00^0$	(2,490)	1		—
			0,003873	
50,24	2,4688	1,1946		0,003873
			0,003798	
100,40	2,4601	1,3851		0,003833
			0,003771	
150,70	2,4554	1,5748		0,003814
			0,003760	
184,00	2,4538	1,7000		0,003804

in der α_v den mittleren Ausdehnungskoeffizienten bedeutet.

Die Prüfung des Gay-Lussacschen Gesetzes $p = p_0 (1 + \alpha_p t)$ durch Erwärmen bei konstantem Volumen ergab folgende Zahlen:

t	p in Atm.		α_p Mittel	
	von H_2	von Cl_2	t_1 bis t_2	0^0 bis t
0^0	1	1		—
			0,003807	
100,4	1,3675	1,3822		0,003807
			0,003736	
184,4	1,6749	1,6960		0,003774

Hier sind die Zahlen für Wasserstoff zum Vergleich daneben gesetzt, α_p ist der mittlere Druckkoeffizient des Chlors.

Bei vermindertem Druck nähert sich Chlor den idealen Gasen, wie man aus folgenden Zahlen bei der Erwärmung eines konstanten Volumens unter vermindertem Druck sieht:

	Wasserstoff	Chlor
t^0	p	p
0^0	76 mm	76 mm
$99{,}5^0$	103,9 „	104,1 „

Berechnet man auch aus den Messungen bei konstantem Volumen die Dichten, so ergibt sich folgendes:

t	p in Atm.	D_{Cl_2} auf Luft bezogen
0^0	1	(2,490)
0	0,1	2,4494
100,4	1,3822	2,4634
99,95	0,137	2,4494
184,4	1,696	2,4590

Die Abweichung vom Boyle-Mariotteschen Gesetz ($pv = C$ bei konstanter Temp.) zeigt folgende Tabelle, in welcher v_0 das Anfangsvolumen, v das vergrößerte Volumen, p_0 den Anfangsdruck und p den Druck bei v bedeutet; t war $13,5^0$.

v/v_0	p_{H_2} in mm Hg	p_{Cl_2} (100 %) in mm Hg	p/p_0 von H_2	p/p_0 von Cl_2	$\frac{p \cdot v}{p_0 \cdot v_0}$ von Cl_2
1	760	760	1	1	1
2,160	351,9	354,4	0,463	0,4663	1,007
2,399	316,8	319,3	0,4169	0,4201	1,008
3,438	221,1	223,1	0,2909	0,2936	1,009
5,181	146,7	148,3	0,1933	0,1951	1,011
8,247	92,2	93,2	0,1213	0,1227	1,012
17,81	42,7	43,2	0,0562	0,0569	1,013

Berechnet man aus den pv-Werten die Dichten von Chlor, indem man bei dem letzten Versuch die theoretische Dichte als erreicht betrachtet, so ergibt sich:

p in Atm.	D auf Luft bezogen
0,0569	(2,4494)
0,123	2,4518
0,195	2,4543
0,294	2,4584
0,420	2,4624
0,466	2,4640
1,00	2,4820

Man sieht also allgemein, daß die abnorme Dichte des Chlors mit steigender Temperatur und sinkendem Druck sich der normalen nähert.

Nimmt man zur Erklärung die teilweise Polymerisation von Cl_2-Molekeln zu Cl_4-Molekeln an, so muß bei konstanter Temperatur die Massenwirkungsgleichung gelten: $[Cl_4] = K[Cl_2]^2$, bei veränderlicher Temperatur aber die Gleichung der Reaktionsisochore

$$\ln K = \frac{Q}{RT} + \text{const.} \quad (Q = \text{Dissoziationswärme der } Cl_4\text{-Molekeln.})$$

Durch einfache Überlegungen ergibt sich daraus:

$$\ln \frac{(2\Delta - \delta)T}{(\delta - \Delta)^2 p} = -\frac{Q}{RT} + \text{const.},$$

wo Δ die beobachtete Dampfdichte, δ die theoretische Dampfdichte von $Cl_4 = 2 \cdot 2,4494$ ist.

Aus den Messungen Piers berechnet sich für die Dissoziationswärme von 1 Mol Cl_4 in $2 Cl_2$ $Q = -2122$ cal, für die Konstante $-0,6415$, wenn man den Druck p in Atmosphären zählt. Somit ergibt sich nach Umformung:

$$\log(\Delta - 2,4494) = \frac{463,11}{T} - 0,6415 - \log T + \log p,$$

welche Gleichung die Dichte in Gebieten mittlerer Temperatur gut wiedergibt, wie folgende Tabelle zeigt:

t	p in Atm.	Δ_{Cl_2} ber.	Δ_{Cl_2} gef.	
0^0	1	2,4909	2,4910	Leduc[53])
0	1	2,4909	2,4900	Moissan[54])
10	0,9540	2,4827	2,4890	Treadwell u. Christie[56])
20	0,9605	2,4779	2,4880	" " "
21	1	2,4786	2,4819	Jahn[47])
21	1	2,4786	2,4710	Krafft[58])
100	1	2,4601	2,4685	Jahn
100	1	2,4601	2,4615	Leduc
200	1	2,4552	2,4510	Jahn
0	1	2,4909	(2,4900)	Pier[57])
0	0,1	2,4527	2,4494	"
13,5	1	2,4816	2,4820	"
13,5	0,4663	2,4646	2,4640	"
13,5	0,4201	2,4631	2,4624	"
13,5	0,2936	2,4592	2,4584	"
13,5	0,1951	2,4555	2,4543	"
13,5	0,1227	2,4530	2,4518	"
13,5	0,0569	2,4514	2,4494	"
50,24	1	2,4682	2,4688	"
100,4	1	2,4597	2,4601	"
100,4	1,3822	2,4641	2,4634	"
99,95	0,137	2,4494	2,4494	"
150,7	1	2,4559	2,4554	"
184	1	2,4546	2,4538	"
184,5	1,696	2,4581	2,4590	"

Für die Dissoziation der Cl_4-Molekeln ergibt sich dann der Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{2 \cdot 2{,}4494 - \Delta}{\Delta}$ und der Assoziationsgrad der Cl_2-Molekeln $x = 1 - \alpha$ bei 1 Atm. Druck wie folgt:

t	Δ ber.	α	x
0^0	2,4908	0,9667	0,0333
25	2,4768	0,9779	0,0221
50	2,4686	0,9844	0,0156
75	2,4635	0,9886	0,0114
100	2,4601	0,9913	0,0087
125	2,4578	0,9932	0,0068
150	2,4561	0,9945	0,0055
200	2,4540	0,9963	0,0037
250	2,4527	0,9973	0,0027
300	2,4519	0,9980	0,0020

Bei höheren Temperaturen wurden Dichtebestimmungen des Chlorgases nach der Methode der Luftverdrängung von Viktor Meyer und seinen Schülern ausgeführt[59–65]). Die Dampfdichte ergab sich bis 1200^0 konstant zu 2,450, von $1200—1400^0$ treten nennenswerte Änderungen ein, bei 1400^0 beträgt sie etwa 2,02, was auf eine Aufspaltung der Cl_2-Molekeln in Atome hindeuten würde. Crafts[66]) fand die Dampfdichte bis zu den höchsten Temperaturen des Perrotschen Ofens konstant normal (vgl. auch Lieben[67]). Nach Viktor Meyers Methode fand auch Reinganum[68]), daß bei 1137^0 das Chlor nicht merklich dissoziiert ist. Schon V. Meyer[69]) hatte betont, daß man aus den nach dem Luftverdrängungsverfahren erhaltenen Zahlen für die Dampfdichte keine absolut richtigen Werte der Dissoziation erhalten kann, sondern nur annähernde. Reinganum schaltete deshalb die Fehlerquelle der Diffusion möglichst aus.

Auf eine Dissoziation von Cl_2 bei Temperaturen über 1400° deuten die Messungen von Pier über spez. Wärme von Chlor hin (s. w. u.).

Die von Budde[92]) beobachtete Volumausdehnung des Chlorgases bei Einwirkung von Lichtstrahlen hoher Brechbarkeit, die er durch Dissoziation der Chlormolekel zu erklären suchte (vergleiche auch Tyndall[93]), Roscoe und Schorlemmer[94])), ist nach neueren Untersuchungen von A. Richardson[95]) und Shenstone[96]) unrichtig.

Die Schallgeschwindigkeit bei 0° im gasförmigen Chlor beträgt nach Strecker[45]) 205,3 cm/sec, nach Martini[72]) 206,4 cm/sec.

Die spezifische Wärme des Chlors bei konstantem Druck c_p bei konstantem Volumen c_v, und das Verhältnis beider $\frac{c_p}{c_v}$ fanden:

	c_p	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$
Regnault[73]) in dem Temperaturintervall + 13° bis + 202°	0,1241	0,096	1,291
Strecker[45]) „ „ „ + 16° bis + 343°	0,1155	0,0873	1,323
Martini[46]) bei 0°	0,111	0,083	1,336

Für die mittleren Molekularwärmen berechnen sich daraus nach Regnault zwischen 13 und 202° $C_p = 8{,}80$, $C_v = 6{,}81$, während für normale zweiatomige Gase bei 0° $C_p = 6{,}885$, $C_v = 4{,}900$ und $C_p : C_v = 1{,}41$ beträgt. Die Molekularwärme des Chlors ist also abnorm hoch. Berücksichtigt man, daß zur Dissoziation der hypothetischen Cl_4-Molekeln Wärme verbraucht wird, so kann man mit Hilfe der von Pier berechneten Assoziationsgrade die Molekularwärme des Chlors auf den idealen Gaszustand korrigieren. Diese Rechnung hat Pier[57]) durchgeführt. Er findet so als Korrektur für die mittlere Molekularwärme des Chlors zwischen 0° und verschiedenen Temperaturen, wenn man von Chlorgas von 1 Atm. ausgeht:

t	Mittlere Korrektion von realem auf ideales Chlor	
	für C_p	für C_v
0—25°	— 0,550 cal	— 0,384 cal
0—50	— 0,445 „	— 0,310 „
0—100	— 0,322 „	— 0,227 „
0—200	— 0,200 „	— 0,142 „
0—300	— 0,127 „	— 0,102 „

Korrigiert man obigen Wert Regnaults, $C_p = 8{,}80$, so erhält man 8,644, während für die normalen zweiatomigen Gase 6,98 zwischen 13 und 202° gilt. Chlor weicht also trotz dieser Korrektur, ebenso wie Brom und Jod, von den anderen zweiatomigen Gasen ab.

Die Molekularwärme des Chlors bei hohen Temperaturen hat ebenfalls Pier zu bestimmen gesucht. Er wendete die Explosionsmethode an, mit der schon Mallard und Le Chatelier[74]) und Langen[75]) spezifische Wärmen bestimmt hatten. Explodiert man ein Chlorknallgasgemenge in einem konstanten Volum (Bombe) mit einem Überschuß an H_2 oder Cl_2, so wird die freiwerdende Reaktionswärme den entstandenen HCl und den Überschuß an H_2 oder Cl_2 erwärmen. Es gilt die Gleichung:

$$Q = (t_2 - t_1)\,(C_v^m + m_i\,C'^m_v),$$

wo Q die Reaktionswärme, t_1 die Temperatur vor der Explosion, t_2 die Maximaltemperatur, C_v^m die mittlere Molekularwärme von HCl zwischen t_1 und t_2, C'^m_v die des überschüssigen Gases, m_i das Molverhältnis des überschüssigen Gases zu dem gebildeten HCl ist. t_2 ergibt sich aus den Gasgesetzen durch Messung des Maximaldruckes P:

$$\frac{P}{p} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{273 + t_2}{273 + t_1},$$

wo p der Anfangsdruck ist. Q ist für 1 Mol HCl = + 22000 cal.

Für die mittlere Molekularwärme des Chlors zwischen 0 und t^0 findet nun Pier folgende Zahlen:

m_i	Anfangs-partialdruck von Cl_2 bei 0^0 in Atm.	t	C_v^m 0 bis t^0	
			Cl_2	zweiatomige Gase
1,9	0,655	1288°	6,194	5,244
1,8	0,644	1324°	6,264	5,262
1,7	0,630	1365°	6,317	5,283
1,6	0,615	1405°	6,407	5,303
1,5	0,600	1443°	6,524	5,322
1,4	0,583	1490°	6,677	5,345
1,3	0,565	1532°	6,855	5,366
1,2	0,546	1573°	7,070	5,387
1,1	0,523	1619°	7,288	5,410
1,0	0,500	1667°	7,600	5,434
0,9	0,473	1726°	7,885	5,463
0,8	0,445	1794°	8,250	5,497

C_v^m läßt sich nach Pier bis zu etwa 1400° durch die Gleichung

$$C_v^m = 5{,}704 + 0{,}0005\ t \text{ cal}$$

darstellen, während für gewöhnliche zweiatomige Gase (auch HCl) gilt:

$$C_v^m = 4{,}900 + 0{,}00045\ t \text{ cal}$$

Oberhalb etwa 1450° dürfte Dissoziation der Cl_2-Molekeln in die Atome unter Wärmeverbrauch stattfinden, wodurch sich die scheinbare Steigerung der Molekularwärme erklären würde.

Nach den neueren Anschauungen von Nernst[77]) ist die verhältnismäßig hohe Molekularwärme des Chlors so zu deuten, daß — im Gegensatz zu H_2, O_2, N_2, CO, HCl usw. — in der Cl_2-Molekel die beiden einzelnen Atome etwas lockerer gebunden sind und daher schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage innerhalb der Molekel ausführen können, was eine entsprechende Steigerung der Molekularenergie bedingt.

Für die innere Reibung des Chlorgases gibt Graham die Werte (nach Landolt-Börnstein-Meyerhoffer) $\eta \cdot 10^7 = 1287$ cm^{-1} g sec^{-1} bei 0° und $\eta \cdot 10^7 = 1470$ cm^{-1} g sec^{-1} bei 20°. Rankine[77a]) fand (in gleichem Maße) bei 12,7° 1297, bei 99,1° 1688.

Gernez[78]) untersuchte das Absorptionsspektrum des gasförmigen Chlors und fand es bei Schichtlängen von 1,5 m und 4,68 m und Anwendung von Drummondschem Kalklicht kontinuierlich im Rot bis zur Linie D, von welcher an unregelmäßig verteilte Banden auftreten bis zum

Violett. Der violette Teil des Spektrums wurde bei der angewandten Lichtquelle völlig absorbiert. Das Bandenspektrum studierte Morren[79]), den am meisten abgelenkten Teil Liveing und Dewar[80]). Angström und Palmaer[81]) untersuchten das infrarote Spektrum des Chlors mittels Spektrobolometer und Steinsalzprisma und fanden im Ultrarot einen Absorptionsstreifen mit dem Absorptionsmaximum für $\lambda = 4{,}28\ \mu$.

Die Untersuchungen von Angström und Plücker über das Emissionsspektrum wurden durch Salet[82]) ergänzt. Dieser fand das Emissionsspektrum nicht koinzident mit dem Absorptionsspektrum. Den Einfluß eines Magnetfeldes untersuchte Chantard[83]), den der Druckänderung Ciamician[84]). Eder und Valenta[85]) studierten das Emissionsspektrum des Chlors mittels des Rowlandschen Konkavgitters bei Drucken von 10 bis 100 mm und fanden die Angaben von Ciamician im wesentlichen bestätigt.

Für den Brechungsindex des Chlorgases bei 0° und 760 mm Druck gegen den luftleeren Raum gemessen, sind folgende Werte gefunden worden:

Lichtart	n_0	Beobachter
weiß	1,000772	Dulong[86])
Linie D . . .	1,000773	Mascart[87])
weiß	1,000774	Croullebois[88])
Linie C . . .	1,000699	"
Linie E . . .	1 000792	"
Linie G . . .	1,000840	"

Für die Dispersion $\frac{n_G - n_C}{n_E - 1}$ ergibt sich nach Croullebois der Wert: 0,1780.

Die Atomrefraktion von Chlor in seinen Verbindungen hat Eisenlohr[91]) unter Benutzung früherer Bestimmungen (vgl. Brühl[89]), Conrady[90])), einer kritischen Neuberechnung unterzogen; er gibt (für die Wellenlängen der drei Wasserstoff- und der Natriumlinie) folgende Werte an: H_α 5,933, D 5,967, H_β 6,043, H_γ 6,101, also die Atomdispersion für $H_\gamma - H_\alpha$ 0,168. Für das Chloratom in Säurechloriden berechnet sich das Refraktionsäquivalent etwas höher (6,3 bis 6,5).

Chlor ist diamagnetisch (Faraday[101])).

Den Atommagnetismus des Chlors in organischen Chlorderivaten berechnete Henrichsen[100]) zu 282, 249, 194 $cm^{-1/2}\, g^{1/2}\, sec^{-1}$, je nachdem 1, 2, 3 Atome Chlor in der Molekel enthalten sind.

W. H. Perkin[97]) fand die molekulare Drehung der Polarisationsebene des Natriumlichtes im elektromagnetischen Felde, bezogen auf H_2O als Einheit, für Chlor, gelöst in CCl_4 (10,1 Proz.) bei 7,6° zu 4,344. H. Jahn[98]) und Humburg[99]) berechnen für die entsprechende Atomdrehung des Chlors in seinen Verbindungen 1,675 (Wasserstoff = 1 gesetzt). Die magnetische Drehung von Chlorgas wurde in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge durch Heurung[99a]) gemessen; dabei konnte kein Einfluß des Gebietes der Bandenabsorption festgestellt werden.

Für die Dielektrizitätskonstante des gasförmigen Chlors liegt lediglich eine Berechnung von F. Linde[102]) vor. Mit Hilfe der Mossotti-Clausiusschen Formel findet er den Wert 1,00154.

Das Funkenpotential V, das heißt die kleinste Potentialdifferenz, welche

zwischen zwei Elektroden die Funkenentladung herbeiführt, wurde für gasförmiges Chlor verschiedener Drucke und bei verschiedenen Schlagweiten von F. Ritter[103]) gemessen.

Die auf Luft bezogenen Größen: V_{Cl_2}/V_{Luft}, die spezifische elektrische Festigkeit (nach Orgler[104])), ergab sich hieraus im Mittel zu 1,78 (vgl. jedoch Baille[105])).

Die Spitzenentladung in Chlorgas untersuchten E. Warburg[106]) und F. R. Gorton. Sie fanden anderen Gasen gegenüber verhältnismäßig hohe Werte des Funkenpotentials und des Potentialgradienten. Zu ähnlichen Resultaten gelangten Günther Bode[108]) und W. Matthies[107]). Bei der Glimmentladung im gasförmigen Chlor zeigt das positive Licht intensive Grünfärbung bei höherem Drucke, bei niedrigem eine fahl weißgrüne, die das bekannte Spektrum geben. Bei tiefen Drucken fluoresziert das Glas außergewöhnlich stark und leuchtet kräftig nach. Auch Reichenheim[108a]) beobachtete außerordentlich hohe Werte des Anodenfalls bei der Glimmentladung in Chlorgas. Raisch[108b]) konnte jedoch zeigen, daß diese Abnormität nur durch Veränderung der Elektrodenoberflächen im Chlorgas hervorgerufen wird. An reinen Elektroden aus Al, Pt oder Magnetit unterscheidet sich der Anodenfall wie auch der Kathodenfall nicht wesentlich von dem in anderen Gasen beobachteten. Auch die Erhöhung des Minimumpotentials ist auf dieselbe Ursache zurückzuführen.

Daß in einer Chlorflamme (Chlor + Wasserstoff) die negativen Elektronen sehr fest an die Chloratome gebunden bleiben, entsprechend der stark elektronegativen Natur von Cl, scheint aus den elektrischen und optischen Beobachtungen hervorzugehen, die Franck und Pringsheim[109]) an solchen Flammen angestellt haben.

Aktiviertes Chlor.

Versuche, Chlorgas analog wie Sauerstoff mit Hilfe stiller elektrischer Entladungen zu aktivieren, in eine Modifikation höheren Energieinhalts überzuführen, wurden 1902 von Kellner[110]) angestellt. Teslaströmen ausgesetzt, vermochte es im Dunkeln mit Essigsäure zu Trichloressigsäure zu reagieren. Ein Patent Kellners besagt, daß Chlor auf diesem Wege eine erhöhte bleichende Wirkung erhält. Hiergegen teilte Vernon[111]) mit, daß Chlor durch stille elektrische Entladung nicht verändert wird. Mellor[112]) fand, daß Chlor, welches vor dem Vermischen mit Wasserstoff der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt wurde, bei der Belichtung eine kürzere Induktionsperiode zeigt als gewöhnliches Chlor. Fr. Ruß[113]) verwendete hochgespannte Ströme mit sehr kleiner Periode, um eine Veränderung des Chlors herbeizuführen. Er fand aktives Chlor, wenn ultraviolettes Licht und stille elektrische Entladung gleichzeitig einwirkten. Die Aktivität wird verringert, falls einer dieser Faktoren fehlt, und verschwindet ganz durch Erhitzen oder Berührung mit Wasser. Um den Grad der Aktivität messend zu verfolgen, ließ er das Chlor auf Benzol einwirken, die Chlorierungsprodukte wurden zur Wägung gebracht. Die Frage nach dem Wesen derart aktivierten Chlorgases konnte von Ruß nicht entschieden werden. Daß jedenfalls eine Polymerisation des Chlors in irgendwie meßbarem Grade durch stille elektrische Entladung nicht eintritt, zeigten Briner und Durand[114]) durch manometrische Messungen. Ähnlich zeigten Kümmell und Wobig[115])

durch Wägung von Chlorgas in Glasballons, daß Belichtung mit elektrischem Bogenlicht die Gasdichte nicht merklich verändert, insbesondere also auch keine Dissoziation hervorruft, und später Kümmell[116]), daß dabei auch keine Ionisation des Gases eintritt. Kümmell ist geneigt, die Aktivierung feuchten Chlorgases durch Licht auf die Bildung von Chlorwasserstoff zurückzuführen, die durch Beimengung von Sauerstoff verhindert wird.

Zu chemisch verschieden wirksamem Chlor gelangte auch Fabinyi[117]), indem er es einmal darstellte durch Zufließenlassen von konzentrierter Schwefelsäure zu einer Mischung von Natriumchlorid und Kaliumbichromat und das andere Mal durch Eintröpfeln von Natriumchlorid in das Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Er leitete die auf diese Weise hergestellten beiden Chlormodifikationen in Wasser und fand, daß die Umwandlungsgeschwindigkeiten der beiden Chlorwässer um 10 Proz. differierten.

Nach J. v. Ferentzy[118]) sind diese Beobachtungen Fabinyis nur auf den Gehalt von Chlorsauerstoffverbindungen im gasförmigen Chlor zurückzuführen; reines Chlor gibt, unabhängig von der Darstellungsart, Chlorwässer von gleicher Umwandlungsgeschwindigkeit.

Nach Versuchen von Weigert[333]) kann man nicht von „aktiviertem" Chlor sprechen, wenn man darunter eine Chlormodifikation versteht, die leichter zu einer chemischen Reaktion befähigt ist als gewöhnliches Chlor. Es wurde eine Anzahl von Gasreaktionen aufgefunden, die bei Gegenwart von Chlor im Licht schneller verliefen als im Dunkeln, ohne daß aber dabei das Chlor chemisch verschwindet. Derartige durch Chlor sensibilisierte Gasreaktionen sind die Dissoziation des Phosgens bei hoher Temperatur, die Bildung von H_2O aus H_2 und O_2, von SO_3 aus SO_2 und O_2, der Deaconsche Chlorprozeß und die Ozonzersetzung. Die Beschleunigung von selbst verlaufender Reaktionen im Licht bei Gegenwart von Chlor (zu denen auch die Chlorknallgasvereinigung gehört) läßt sich demnach so verstehen, daß zunächst bei der Bestrahlung des Chlors ein Katalysator entsteht (der als heterogen angenommen wird), wodurch der Ablauf der rein chemischen Reaktion beschleunigt wird. Daß belichtetes Chlor auch rein physikalische Vorgänge einleiten kann, geht aus dem Eintritt des Dampfstrahlphänomens hervor. Es bilden sich Kondensationskerne, die bei den chemischen Vorgängen als Reaktionskerne wirken können (Weigert). Die Nebelbildung ist besonders stark bei Gegenwart von Wasserstoff (Burgess und Chapman[198]).

Flüssiges Chlor.

Chlor ist zuerst von Faraday[119]) durch Erhitzen von Chlorhydrat in einer geschlossenen Röhre zu einer gelben Flüssigkeit verdichtet worden (vgl. auch Niemann[120])). Das flüssige Chlor siedet nach Regnault[121]) unter 760 mm Druck bei —33,6°, es erstarrt nach Olszewski[122]) bei —102°.

Das flüssige Chlor wird heute in großem Maßstabe hergestellt, indem das elektrolytisch gewonnene, möglichst reine und trockene Chlorgas durch geeignete Pumpen und Abkühlung (meist bei —15° und 4—5 Atm. Druck) in eisernen Flaschen verflüssigt wird, auf die es in wasserfreiem Zustande nicht einwirkt.

Das spezifische Gewicht des flüssigen Chlors s für verschiedene Temperaturen wurde von Knietsch[123]) und A. Lange[124]) bestimmt:

Knietsch:		Lange:	Knietsch:		Lange:
t	s	s	t	s	s
— 80°	1,6602	—	+ 5°	1,4548	1,4545
— 75	1,6490	—	+ 10	1,4405	1,4402
— 70	1,6382	—	+ 15	1,4273	1,4257
— 65	1,6273	—	+ 20	1,4118	1,4108
— 60	1,6167	—	+ 25	1,3984	1,3955
— 55	1,6055	—	+ 30	1,3815	1,3799
— 50	1,5945	1,5950	+ 35	1,3683	1,3640
— 45	1,5830	1,5829	+ 40	1,3510	1,3477
— 40	1,5720	1,5709	+ 45	—	1,3311
— 35	1,5589	1,5589	+ 50	1,3170	1,3141
— 33,6	1,5575	—	+ 55	—	1,2967
— 30	1,5485	1,5468	+ 60	1,2830	1,2789
— 25	1,5358	1,5342	+ 65	—	1,2607
— 20	1,5230	1,5216	+ 70	1,2430	1,2421
— 15	1,5100	1,5088	+ 75	—	1,2228
— 10	1,4965	1,4957	+ 80	1,2000	1,2028
— 5	1,4830	1,4823	+ 85	—	1,1821
0	1,4690	1,4685	+ 90	—	1,1602
			+ 95	—	1,1374
			+ 100	—	1,1134

Drugman und Ramsay[125]) fanden etwas abweichend beim Siedepunkt —33,6°, s = 1,5071, F. M. G. Johnson und Mc Intosh[126]) 1,568. Auch die sonstigen Dichtebestimmungen der letztgenannten Autoren, die durch die Formel zusammengefaßt werden: s = 1,725—0,00243 (100 + t) weichen von den von Knietsch und Lange gefundenen Werten etwas ab. Das Molekularvolumen beim Siedepunkt berechnet sich nach Knietsch zu 2 × 22,8, nach den amerikanischen Forschern zu 2 × 22,6, in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem von Kopp angegebenen Werte 22,8 für das Atomvolumen von Chlor in Verbindungen.

Der mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient läßt sich aus der Dichtekurve berechnen; er beträgt bei 0° 0,00187, bei 20° 0,00212, bei 50° 0,00259; bei 90° hat er mit 0,00376 den der Gase erreicht.

Die mittlere Zusammendrückbarkeit von flüssigem Chlor (d. i. die mittlere elastische Volumänderung unter dem Einfluß von 1 Megabar = 0,987 Atmosphären Druck) schätzte Th. W. Richards[127]) nach den von ihm unmittelbar bestimmten Zusammendrückbarkeiten von Brom, Jod, Chloroform und Bromoform bei 20° zwischen 0 und 100 Megabars zu $116 \cdot 10^{-6}$, zwischen 100 und 500 Megabars zu $95 \cdot 10^{-6}$. Diese hohe Kompressibilität, die höchste unter allen Elementen, steht nach Richards in Zusammenhang einerseits mit dem hohen Atomvolumen des Chlors und seiner großen Reaktionsfähigkeit, andererseits mit seiner Flüchtigkeit; denn bei Stoffen, die schon durch ihre eigene Kohäsion unter hohem Binnendrucke stehen, wird naturgemäß ein äußerer Druck von geringerem Einflusse sein. Die Werte, die A. Lange[124]) für die Zusammendrückbarkeit bestimmt hat, sind durch Erhitzen abgeschlossener Volumina flüssigen Chlors bestimmt, wobei die Druckzunahme in die durch die gleiche Temperaturerhöhung sonst verursachte Ausdehnung dividiert wurde (unter Anbringung der erforderlichen Korrekturen). Ob dies Verfahren ganz einwandfrei ist, muß dahingestellt bleiben; die Zahlenwerte von Lange, die sich auf niedrigere Drucke — bis zu etwa 50 oder 60 Atm. — und höhere Temperaturen beziehen, sind noch höher als die von Richards, nämlich auf

dieselben Einheiten umgerechnet: bei 35,4° 222, bei 64,9° 362, bei 91,4° 629 · 10^{-6}.

Die Oberflächenspannung von flüssigem Chlor (vgl. auch Trussewitsch[128])) bestimmte Grunmach[129]) nach der Methode der Kapillarwellen bei —72° zu $\gamma = 33{,}65$ Dynen/cm. Dieser Zahl schließen sich die Werte gut an, die Johnson und Mc Intosh[126]) aus Messungen der Steighöhen in Kapillaren fanden und die im folgenden nebst den daraus berechneten Werten der molekularen Oberflächenenergie $\gamma\,(MV)^{2/3}$ wiedergegeben sind (MV = Molekularvolumen):

t	γ (Dynen/cm)	$\gamma \cdot (MV)^{2/3}$
—61,5°	31,61	390,6
—56,9°	30,63	380,1
—49,5°	29,28	366,3
—44,5°	28,38	356,8
—35,3°	26,55	337,0
—28,7°	25,23	322,7

Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie berechnet sich aus diesen Messungen zu 2,04, also sehr nahe dem von Ramsay und Shields für nicht assoziierte Flüssigkeiten angegebenen Werte von 2,12, so daß sich für das flüssige Chlor das Molekulargewicht Cl_2 ergibt.

Den Dampfdruck des flüssigen Chlors für verschiedene Temperaturen gibt Knietsch folgendermaßen an:

t	mm Hg	t	Atm.
—88°	37,5	+ 5°	4,25
—85	45,0	+ 10	4,95
—80	62,5	+ 15	5,75
—75	88,0	+ 20	6,62
—70	118	+ 25	7,63
—65	159	+ 30	8,75
—60	210	+ 35	9,95
—55	275	+ 40	11,5
—50	350	+ 45	14,7
—45	445	+ 60	18,6
—40	560	+ 70	23,0
—35	705	+ 80	28,4
—33,6	760	+ 90	34,5
—30	1,20 Atm.	+ 100	41,7
—25	1,50	+ 110	50,8
—20	1,84	+ 120	60,4
—15	2,23	+ 130	71,6
—10	2,63	+ 146	93,5*)
— 5	3,14		
0	3,66		

*) Kritischer Punkt (vgl. auch S. 87).

Interpolationsformel für t = —33,6° bis 0°:

$$p_t = 760 + 32{,}91127\,(t + 33{,}6) + 0{,}810597\,(t + 33{,}6)^2,$$

für t = 0° bis +40°:

$$p_t = 2781 + 82{,}30166 \cdot t + 1{,}5370293 \cdot t^2.$$

Mit diesen Werten stimmen die Messungen von Johnson und Mc Intosh[126]) gut überein; beim Gefrierpunkt des Chlors, —101,5°, fanden die letzteren den Dampfdruck zu 9,2 mm.

Die spezifische Wärme ist im Temperaturintervall 0° bis 24° 0,2262 (Knietsch[130]), zwischen —80° und +15,4° 0,2230 (Estreicher und Staniewski[131]). Für die Verdampfungswärme fand Knietsch bei —22° 67,4 cal für 1 g, d. i. 4780 cal für 1 Mol Cl_2, bei +8° 62,7 cal für 1 g, d. i. 4450 für 1 Mol; Estreicher und Schnerr[132]) bei —35,8° 61,9 cal für 1 g, d. i. 4390 für 1 Mol. (Aus der Dampfdruckkurve berechnen Johnson und Mc Intosh[126]) die molare Verdampfungswärme zu etwa 5000 cal.)

Den Brechungsexponenten gegen Luft für Natriumlicht bestimmte Bleekrode[133]) bei +14° zu 1,367, Dechant[134]) bei +20° zu 1,385.

Nach Knietsch absorbiert flüssiges Chlor blaue und violette Strahlen, das Absorptionsspektrum umfaßt Rot und Grün; das flüssige Chlor sieht rein gelb aus, bei tieferen Temperaturen hat es einen Stich ins Orange.

Die optischen Absorptionsverhältnisse des Chlors werden durch Feuchtigkeit sehr stark geändert. Wie Cordier[334]) und Mellor[335]) fanden, werden die chemisch wirksamen Strahlen, in denen Chlorsilber und Chlorknallgas reagieren, von trocknem Chlor teilweise durchgelassen, von feuchtem dagegen vollständig absorbiert.

Flüssiges Chlor ist als Nichtleiter der Elektrizität anzusehen, seine spezifische Leitfähigkeit ist nach F. Linde[135]) kleiner als 10^{-16} reziproke Ohm. Nach den Messungen desselben Forschers berechnet sich die Dielektrizitätskonstante für unendlich lange Wellen bei —60° zu 2,15, bei —20° zu 2,03, bei 0° zu 1,97 und bei +8° zu 1,95. Eversheim[137]) fand bei 0° den Wert 2,08 und von da bis zur kritischen Temperatur eine mittlere Abnahme von 0,0044 für 1°, Coolidge[136]) (für Wellenlängen von rund 100 cm) bei 14° 1,77—1,88.

Flüssiges Chlor ist ein Lösungsmittel für zahlreiche Stoffe, wobei in manchen Fällen chemische Reaktionen den Lösungsvorgang begleiten oder ihm folgen. Eine Anzahl solcher Lösungen untersuchte Beckmann[138]) durch Siedepunktsbestimmung auf ihren Molekularzustand. Für die Konstante der molaren Siedepunktserhöhung, die sich aus Schmelzwärme und Siedepunkt nach van't Hoff zu 17,0 berechnet, fand Beckmann mit CCl_4 und C_2Cl_6 als gelösten Stoffen den Wert 16,6. Schwefel gibt beim Lösen in flüssigem Chlor zunächst Molekeln S_8, die aber allmählich S_2Cl_2 bilden. Schwefelchlorür löst sich in siedendem Chlor mit hellgelber Farbe und der Molekulargröße S_2Cl_2 (bei höherer Temperatur bildet sich rotbraunes SCl_2). Schwefeldichlorid löst sich in siedendem Chlor als SCl_2. Se und Te sind unlöslich, J, P, Sb, Al reagieren heftig unter Bildung unlöslicher, As und Sn unter Bildung löslicher Produkte. Bi reagiert schwach, Zn und Mg überhaupt nicht. NaCl, KCl, $AlCl_3$, $CdCl_2$, $SbCl_5$, $SnCl_2$ und $CuCl_2$ sind unlöslich. PCl_3, SbJ_3 und SnJ_4 bilden unlösliche Reaktionsprodukte, $POCl_3$ und S_2Cl_2 mischen sich ohne sichtbare Reaktion. Se_2Cl_2 reagiert unter Bildung unlöslicher gelber Kristalle.

Lösungen von Br_2, HCl, HBr, Wasser und einer Anzahl anorganischer Salze in flüssigem Chlor leiten den elektrischen Strom nicht, solche von Äther und einigen anderen sauerstoffhaltigen organischen Stoffen erst dann, wenn gleichzeitig etwas HCl zugegen ist, wodurch sich vermutlich dissoziierbare Oxoniumsalze bilden (Johnson und Mc Intosh[126])).

Festes Chlor.

Durch Abkühlen von flüssigem Chlor unter gewöhnlichem Drucke in verdampfendem Äthylen erhielt Olszewski[122]) gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt -102^0 (nach andern $-101,5^0$ [126])).

Die spezifische Wärme des festen Chlors bestimmten Estreicher und Staniewski zwischen -192^0 und -108^0 zu 0,1446, entsprechend einer Atomwärme von 5,13; die Atomwärme liegt also, der tiefen Temperatur gemäß, unter dem nach dem Gesetz von Dulong und Petit zu erwartenden Werte 5,96. Die Schmelzwärme berechnen die genannten Forscher zu 23,0 cal für 1 g.

Die Stellung des Chlors im periodischen System.

Das Chlor steht in der siebenten Gruppe des periodischen Systems und zwar in der Hauptgruppe zwischen Fluor und Brom. Es bildet zusammen mit den übrigen Gliedern dieser Hauptgruppe, Fluor, Brom und Jod, eine der geschlossensten Familien unter den Elementen, diejenige der Halogene, deren Eigenschaften äußerst stark ausgeprägt und unter sich regelmäßig abgestuft sind (vgl. die Gruppenübersicht). Als Glied der siebenten Gruppe besitzt das Chlor nach der Abeggschen Theorie[139]) eine starke negative Normalvalenz und sieben positive Kontravalenzen.

Chlor gehört mit Fluor zu den am stärksten elektronegativen und zu den reaktionsfähigsten Elementen. Bekanntlich nimmt die Elektronegativität der Elemente beim Übergang in den Horizontalreihen des Systems von der ersten zur siebenten Gruppe stark zu, während sie innerhalb einer Gruppe, wenigstens in den Hauptgruppen, mit steigendem Atomgewicht (also von F zu J) stark abnimmt. Ein angenähertes Maß der Elektroaffinität ist durch die Normalpotentiale der Ionen gegeben[140]). Dasjenige des Chlors ist mit dem Werte ${}_0\varepsilon_h = +1,35$ Volt (für Chlorgas von 1 Atm.[141])) nächst dem des Fluors das höchste aller anionenbildenden Elemente. Dem entspricht es, daß freies Chlor ein starkes Oxydationsmittel ist, in wäßriger Lösung schwächere Anionen aus ihren Lösungen verdrängt und überhaupt solche Reaktionen hervorruft, durch die lösliche Chloride, also Chlorionen, entstehen.

Während indessen die stärksten Kationen $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ usw. auch mit den schwächsten Anionen Salze von hoher Ionenlöslichkeit bilden, gibt Chlorion auch eine Anzahl schwerlöslicher und wenig dissoziierter Salze. Dies hat wohl seinen Grund in der viel größeren Atomaffinität der Halogene. Diese Atomaffinität der Halogene nimmt mit steigendem Atomgewicht ab. Die Verwandtschaft der Chloratome zueinander ist noch eine sehr große, die Chlormolekeln dissoziieren zum Unterschied von den Brom- und Jodmolekeln sehr schwer.

Die Verwandtschaft des Chlors gegen den positiven Wasserstoff ist nicht viel kleiner als beim Fluor. Fluorwasserstoff bildet zum Teil Molekeln H_2F_2 in Gasform und in Wasser und dissoziiert äußerst schwer, HCl dissoziiert auch erst bei hohen Temperaturen, HBr und HJ dagegen viel leichter und bei niedrigen Temperaturen.

Die Verwandtschaft des Chlors gegen die positiven Metalle ist seiner Elektronegativität entsprechend sehr groß. Auch in den Verbindungen mit Brom, Jod und den meisten übrigen Metalloiden ist Chlor der negative Bestandteil; wegen des geringen polaren Gegensatzes der beiden Komponenten

sind diese Verbindungen verhältnismäßig wenig beständig. Das letztere gilt auch von den Verbindungen mit Sauerstoff, in denen aber wohl der Sauerstoff die Rolle des negativen Elements spielt, während das Chlor seine positiven Kontravalenzen (in Cl_2O_7 sieben) betätigt.

Chemisches Verhalten des Chlors. Chlor reagiert nicht mit Fluor, Sauerstoff, Stickstoff und den Edelgasen. Mit Wasserstoff verbindet es sich in der Kälte im Dunkeln nicht, im zerstreuten Licht langsam, im direkten Sonnenlicht und im Licht, das reich an violetten Strahlen ist, sofort unter Explosion; in der Wärme geht die Vereinigung leicht vor sich. Jod gibt leicht JCl und JCl_3, auch bei tiefen Temperaturen. Brom gibt mit flüssigem Chlor zunächst BrCl, dann wahrscheinlich $BrCl_3$. Mit Schwefel reagiert bereits flüssiges Chlor in der Nähe seines Siedepunktes; es bilden sich, je nach den Bedingungen, S_2Cl_2, SCl_2, SCl_4. Selen und Tellur bilden mit flüssigem Chlor zunächst $SeCl_2$ und $TeCl_2$, dann $SeCl_4$ und $TeCl_4$. Phosphor gibt mit flüssigem Chlor unter Explosion, mit gasförmigem unter Feuererscheinung PCl_3 und weiterhin PCl_5. Arsen und flüssiges Chlor reagieren in der Nähe des Siedepunktes des letzteren unter Lichterscheinungen und geben weiße Dämpfe von $AsCl_3$, das dann bei —30° in Arsenpentachlorid übergeführt werden kann. Antimon vereinigt sich mit flüssigem Chlor nicht, mit gasförmigem unter Feuererscheinung zu $SbCl_3$, das beim Erhitzen im Chlorstrome $SbCl_5$ gibt. Wismut verbindet sich mit flüssigem Chlor nicht, aber mit Chlor von gewöhnlicher Temperatur zu $BiCl_3$. Amorphe Kohle gibt bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens Hexachloräthan und Hexachlorbenzol. Silicium gibt mit Chlor bei 300—310° $SiCl_4$, Bor beim Erhitzen BCl_3.

Kalium, Natrium und Magnesium behalten in flüssigem Chlor bei —80° ihren metallischen Glanz, bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Chlor auf blankes Kalium. Quecksilber, Zinn, gepulvertes Kupfer und Eisen verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur, Natrium, Magnesium und Zink nur in der Hitze mit Chlor. Aluminium, Kupfer und Eisen reagieren in der Hitze unter Feuererscheinung, Aluminium mit flüssigem Chlor zusammengebracht, entflammt nach einiger Zeit freiwillig.

Bildungswärme von Metallchloriden nach Thomsen.

Reaktion	Wärmetönung cal	Bemerkungen
(H, Cl)	22000	Von diesen Verbindungen des Chlors sind HCl und Cl_2O gasförmig; JCl_3, $SeCl_4$, $TeCl_4$, PCl_5, $SbCl_3$ und $BiCl_3$ sind feste Stoffe, die übrigen Verbindungen sind bei einer Temperatur von 18° bis 20° sämtlich flüssig. Die Wärmetönungen beziehen sich auf den bei der betr. Temperatur normalen Aggregatzustand sowie auf rhombischen Schwefel, amorphes Selen, metallisches Tellur, regulären Phosphor und amorphen Kohlenstoff.
(J, Cl)	5830	
(J, Cl_3)	21490	
(O, Cl_2)	— 17930	
(S_2, Cl_2)	+ 14260	
(Se_2, Cl_2)	22150	
(Se, Cl_4)	46160	
(Te, Cl_4)	77380	
(P, Cl_3)	75300	
(P, Cl_5)	104990	
(As, Cl_3)	71380	
(Sb, Cl_3)	91390	
(Sb, Cl_5)	104870	
(Bi, Cl_3)	90630	
(C, Cl_4)	28230	Produkt flüssig
	21030	„ dampfförmig
(C_2, Cl_4)	6000	„ flüssig
	— 1150	„ dampfförmig

Bildungswärme von Metallchloriden nach Thomsen.

Reaktion	Bildungswärme der Verbindungen cal	Lösungswärme der Verbindungen cal	Wärmetönung bei Bildung der wäßrigen Lösungen cal
(K_2, Cl_2)	211220	− 8880	202340
(Na_2, Cl_2)	195380	− 2360	163020
(Li_2, Cl_2)	187620	+ 16880	204500
(Ba, Cl_2)	x + 48240[1]	+ 2070	x + 50310[1]
$(Ba, Cl_2, 2H_2O)$	x + 55240[1]	− 4930	
(Sr, Cl_2)	184560	+ 11140	195690
$(Sr, Cl_2, 6H_2O)$	203190	− 7500	
(Ca, Cl_2)	183890	+ 17410	201300
$(Ca, Cl_2, 6H_2O)$	205640	− 4340	
(Mg, Cl_2)	151010	+ 35920	186930
$(Mg, Cl_2, 6H_2O)$	183980	+ 2950	
(Al_2, Cl_6)	321960	+ 153690	475650
(Mn, Cl_2)	111990	+ 16010	128000
$(Mn, Cl_2, 4H_2O)$	126460	+ 1540	
(Zn, Cl_2)	97210	+ 15630	112840
(Cd, Cl_2)	93240	+ 3010	96250
$(Cd, Cl_2, 2H_2O)$	98530	− 2280	
(Fe, Cl_2)	82050	+ 17900	99950
$(Fe, Cl_2, 4H_2O)$	97200	+ 2750	
(Fe_2, Cl_6)	192080	+ 63360	255440
(Co, Cl_2)	76480	+ 18340	94820
$(Co, Cl_2, 6H_2O)$	97670	− 2850	
(Ni, Cl_2)	74530	+ 19170	97300
$(Ni, Cl_2, 6H_2O)$	94860	− 1160	
(Cu_2, Cl_2)	65750	—	—
(Cu, Cl_2)	51630	+ 11080	62710
$(Cu, Cl_2, 2H_2O)$	58500	+ 4210	
(Pb, Cl_2)	82770	− 6800	75970
(Hg_2, Cl_2)	65210	—	—
(Hg, Cl_2)	54490	− 3300	51190
$(Hg, Cl_2, 2KCl, H_2O)$	60620	− 16390	44230
(Tl_2, Cl_2)	97160	− 20200	76900
(Ag_2, Cl_2)	58760	—	—
(Au_2, Cl_2)	11620	—	—
(Au, Cl_3)	22820	+ 4450	27270
$(Au, Cl_3, 2H_2O)$	28960	− 1690	
$(Au, Cl_4, H, 4H_2O)$	76950	− 5830	71120
(Sn, Cl_2)	80790	+ 350	81140
$(Sn, Cl_2, 2H_2O)$	86560	− 5370	
$(Sn, Cl_2, 2KCl, H_2O)$	85680	− 13420	72260
(Sn, Cl_4) flüssig	127250	+ 29920	157170
$(Sn, Cl_4, 2KCl)$	151400	− 3380	148020
$(Pd, Cl_2, 2KCl)$	52670	− 13630	39040
$(Pd, Cl_4, 2KCl)$	79060	− 15000	64060
$(Pt, Cl_2, 2KCl)$	45170	− 12220	32950
$(Pt, Cl_2, 2NH_4Cl)$	42550	− 8480	34070
$(Pt, Cl_4, 2KCl)$	89500	− 13760	75740
$(Pt, Cl_4, 2NaCl)$	73720	+ 8540	82260
$(Pt, Cl_4, 2NaCl, 6H_2O)$	92890	− 10630	
(Te, Cl_4)	77380	+ 20340	97720
(As, Cl_3) flüssig	71390	+ 17580	88970
(Sb, Cl_3)	91390	—	—
(Sb, Cl_5) flüssig	104870	—	—
(Bi, Cl_3)	90630	—	—

1) Bei den Bildungswärmen der Bariumverbindungen wurde die unbekannte Größe (Ba, O, H_2O) mit x bezeichnet.

Einwirkung des Chlors auf Verbindungen. Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd verbinden sich mit Chlor im direkten Sonnenlicht zu SO_2Cl_2 und $COCl_2$. Viele Verbindungen, vor allem solche des Wasserstoffs oder der Metalle, zu denen das Chlor große Verwandtschaft zeigt, werden zersetzt. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff werden in Brom und Jod und Chlorwasserstoff übergeführt; ihre Salze werden ebenfalls in Chloride übergeführt. (Die Einwirkung von Chlor auf Wasser und auf gelöste basische Hydroxyde wird in einem besonderen Abschnitt abgehandelt.) Auf in Wasser gelöste Reduktionsmittel, wie H_2SO_3, H_3AsO_3 oder Ferro- oder Manganosalze, wirkt Chlor so, daß sich Chlorwasserstoff neben den höheren Oxydationsstufen wie z. B. H_2SO_4, H_3AsO_4, Fe^{III} bildet. Schwefelwasserstoff gibt Chlorwasserstoff und Schwefel oder dessen Chloride. Ammoniak gibt Stickstoff und Chlorwasserstoff, der sich mit überschüssigem Ammoniak zu Ammoniumchlorid verbindet. Phosphorwasserstoff entzündet sich in Chlorgas und brennt mit glänzend weißem Lichte zu Chlorwasserstoff und Chlorphosphor; der gebildete Chlorwasserstoff vereinigt sich nur unter starken Drucken mit unangegriffenem Phosphorwasserstoff zu PH_4Cl. Kohlenwasserstoffe geben Chlorwasserstoff und durch stufenweise Substitution Chlorderivate, wie z. B. CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4.

Beim Chlorieren der Salze, die den angeführten Wasserstoffverbindungen entsprechen, den Oxyden, Sulfiden, Nitriden, Phosphiden und Carbiden entstehen neben den Chloriden der positiven Elemente die negativen Elemente oder deren Chloride. Bei der Einwirkung von Chlor auf Metalloxyde treten die Affinitäten von Sauerstoff und Chlor — zweier sowohl in ihren polaren Eigenschaften, wie in ihren Atomaffinitäten recht ähnlichen Elemente — miteinander in Wettbewerb. Dabei wird in einigen Fällen der Sauerstoff praktisch vollkommen verdrängt (so bei CaO), in anderen bildet sich ein Gleichgewicht aus (wie bei MgO), wieder bei anderen Oxyden müssen fremde Affinitäten, die der Kohlenstoffoxydation, zu Hilfe genommen werden, um die Verdrängung des Sauerstoffs durch Chlor zu ermöglichen (Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3).

Über die Einwirkung von flüssigem Chlor auf Metallchloride siehe Classen und Zahorski[142]).

Die chemische Konstante des Chlors nach dem Nernstschen Wärmetheorem, also diejenige spezifische Konstante des Chlors, die neben den rein thermischen Werten erforderlich ist, um Gleichgewichte und Affinitäten von Vorgängen, bei denen Chlor beteiligt ist, vorausberechnen zu können, gibt Nernst zu 3,1 an.

Chlor und Wasser.

Chlor ist in Wasser zu erheblichem Betrage löslich. Die Löslichkeit, über die ältere Messungen bereits von Gay-Lussac[147]), Pelouze[152]) und Schönfeld[153]) vorliegen, sei hier nach den genauen, untereinander allerdings etwas abweichenden Bestimmungen von Roozeboom[143]) und L. W. Winkler[150]) wiedergegeben. Dabei bedeutet l das von 1 Volum H_2O bei t^0 aufgenommene Chlor-Volum (reduziert auf 0^0 und 760 mm), wenn der Gesamtdruck (Chlordruck + Wassertension) über der gesättigten Lösung 760 mm ist; q ist die Löslichkeit, d. i. die Menge des Gases in g, welche von 100 g Lösungsmittel unter den gleichen Bedingungen aufgenommen wird. Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei hervorgehoben, daß die angeführten Zahlen die

Gesamtmengen des absorbierten Chlors bedeuten, ohne Rücksicht darauf, ob es als solches oder in Form seiner Hydrolysenprodukte (vgl. unten) in der Lösung enthalten ist.

t	l	q
Roozeboom:		
0°	4,610	1,46
3	3,947	1,25
6	3,411	1,08
9	3,031	0,96
9,6	2,980	0,94
12	2,778	0,88
Winkler:		
10°	3,095	0,9969
11	2,996	0,9652
12	2,900	0,9344
13	2,808	0,9048
14	2,720	0,8766
15	2,635	0,8493
16	2,553	0,8230
17	2,474	0,7977
18	2,399	0,7736
19	2,328	0,7508
20	2,260	0,7291
21	2,200	0,7098
22	2,143	0,6916
23	2,087	0,6737
24	2,035	0,6570
25	1,985	0,6411
26	1,937	0,6257
27	1,891	0,6110
28	1,848	0,5973
29	1,808	0,5845
30	1,769	0,5722
35	1,575	0,5103
40	1,414	0,4589
45	1,300	0,4227
50	1,204	0,3927
60	1,006	0,3294
70	0,848	0,2792
80	0,672	0,2226
90	0,380	0,1268

Unterhalb 9,6° beziehen sich die Werte auf metastabile Systeme, denn diese Lösungen sind übersättigt an Chlorhydrat, $Cl_2 \cdot 8 H_2O$.

Chlorhydrat war schon kurze Zeit nach der Entdeckung des Chlors beobachtet und für festes Chlor gehalten worden, bis Humphry Davy zeigte, daß trockenes Chlor unter diesen Bedingungen nicht fest ist. Die Kristalle des Chlorhydrats sind gelblich gefärbt (Ditte[144]), Faraday[145])). Faraday nahm die Zusammensetzung des Chlorhydrats zu $Cl_2 \cdot 10 H_2O$ [146]) an; Roozeboom stellte aber die Formel $Cl_2 \cdot 8 H_2O$ fest. Die mittlere Dichte des Hydrats ist 1,23 (Roozeboom). Seine Bildungswärme aus Cl-Gas und flüssigem Wasser berechnete Le Chatelier[149]) aus der Tensionskurve in erster Annäherung zu 14300 cal.

Die Löslichkeit des Chlorhydrats in Wasser — ausgedrückt als g Chlor in 100 g Wasser — beträgt nach Roozeboom[143]):

bei	—0,24°	0,492
	0°	0,507
	+9°	0,908

und nach den hiervon etwas abweichenden Angaben von L. W. Winkler[150]):

bei	0°	0,560	+5°	0,770
	+1°	0,602	+6°	0,823
	+2°	0,644	+7°	0,869
	+3°	0,688	+8°	0,917
	+4°	0,732	+9°	0,965

—0,24° ist der kryohydratische Punkt, bei dem sich neben Chlorhydrat Eis aus der Lösung ausscheidet; hier schneiden sich die Löslichkeitskurve des Chlorhydrats und die Gefrierkurve von Chlorwasser: Eis, $Cl_2 \cdot 8H_2O$, Lösung und Dampf sind nebeneinander im Gleichgewicht.

Oberhalb 9,6° ist Chlorhydrat im offenen Gefäß nicht mehr beständig, aber nur aus dem Grunde, weil bei dieser Temperatur seine Dissoziationstension 1 Atm. erreicht. Im geschlossenen Gefäß unter Druck kann man seine Löslichkeit in Wasser noch weiter verfolgen. Sie beträgt bei +20° 1,85, bei +28,7° 3,69 g Chlor in 100 g H_2O (Roozeboom); bei 28,7° hört das kristallisierte Hydrat auf, existenzfähig zu sein; es zerfällt in zwei Schichten, deren eine die angegebene Zusammensetzung der gesättigten Lösung hat, während die andere eine — nicht näher analysierte — Lösung von Wasser in geschmolzenem Hydrat darstellt. Die Temperaturen —0,24° und +28,7° entsprechen also Vierphasenpunkten des aus zwei Bestandteilen zusammengesetzten Systems Chlor + Wasser.

Die Kurven der mit steigender Temperatur zunehmenden Löslichkeit von Chlorhydrat und der mit steigender Temperatur abnehmenden Löslichkeit von Chlorgas schneiden sich bei +9,6°. Läßt man also unter Atmosphärendruck Chlorgas auf Wasser einwirken und sorgt gleichzeitig für Aufhebung etwaiger Übersättigung an Chlorhydrat, so muß die Chlorkonzentration in der Lösung bei +9,6° durch ein Maximum gehen, eine Tatsache, die schon Gay-Lussac[151]) beobachtete.

Die Chlortension der an $Cl_2 \cdot 8\,aq$ gesättigten Lösungen (die sogenannte Dissoziationstension von Chlorhydrat) beträgt nach Roozeboom in mm Hg:

t	p	t	p	t	p
—0,24°	244	6°	496	12°	992
0	252	8	620	14	1240
+2	320	9,6	**760**	16	1522
4	398	10	797	28,7	etwa 6 Atm.

Sie läßt sich auch noch unterhalb des kryohydratischen Punktes —0,24° verfolgen, ohne daß neben dem Hydrat Eis als Bodenkörper zugegen ist. Man hat es also dann mit einer an Eis übersättigten Lösung, einem gegenüber dem Kryohydrat labilen Zustand zu tun. Die von Roozeboom gemessenen Drucke p sind:

t	p	p_1	t	p	p_1
—0,24°	244	244	—2°	200	223
—1°	223	234	—3°	183	213

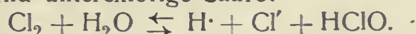
Zum Vergleich sind die bei den gleichen Temperaturen in dem stabilen (keine Flüssigkeit mehr enthaltenden) System Eis + Hydrat + Dampf gemessenen Chlortensionen p_1 daneben gesetzt. Die letzteren sind größer. Denn bei dem stabilen System hält das ausgeschiedene Eis das vorher gelöste Chlor nicht mehr zurück, während bei dem unstabilen System die Lösung das dem Eis entsprechende Wasser noch enthält. Hingegen ist die Wassertension bei dem stabilen System kleiner als bei dem unstabilen.

Man vgl. auch die Messungen von Isambert[148]) und Le Chatelier[149]).

Der Diffusionskoeffizient von Chlor in einer wäßrigen Lösung, die 0,1 Mol in 1 Liter enthält, wurde von Euler[155]) bei 12° zu 1,22 qcm/Tage bestimmt, während Hüfner[156]) bei 16,3° den Wert 1,10 für eine nicht näher bestimmte Chlorlösung fand.

Für die Lösungswärme von 1 Mol Chlor in viel Wasser fand Berthelot[154]) Werte zwischen 3000 und 7500 cal. Die Schwankung der Werte ist durch die Hydrolyse des Chlors hervorgerufen, die weiter unten abgehandelt wird. Auf S. 107 werden die Werte der wahren Lösungswärme von Chlor in Wasser erörtert werden.

Chemische Konstitution des Chlorwassers. Bei der Auflösung des Chlors in Wasser tritt es mit diesem z. T. in chemische Umsetzung; es entstehen Salzsäure und unterchlorige Säure:



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HClO.$$

Infolgedessen riechen verdünnte Chlorlösungen deutlich nach unterchloriger Säure.

Die hydrolytische Reaktion führt zu einem Gleichgewicht, dessen genauere Besprechung sich im Abschnitt „unterchlorige Säure" findet.

Infolge der Entstehung von Salzsäure bei der Chlorhydrolyse besitzen Chlorlösungen erhebliche elektrische Leitfähigkeit; Jakowkin[338]) fand folgende Molekularleitfähigkeiten von Lösungen, die 1 Mol Cl_2 in v Litern absorbiert hatten:

bei 0°:	v	17,18	26,07	43,33	61,24	99,01	195,0	372,7	551
	Λ	79,63	100,3	129,5	152,3	183,0	221,1	241,4	244
	v	1102	2204						
	Λ	245,5	247,5						
bei 25°:	v	11,74	22,96	45,12	91,84	306	732	1464	2928
	Λ	138	200,2	270	338	392	396	396	396,5

Bei hohen Verdünnungen wird also der Λ_∞-Wert für HCl beinahe erreicht, d. h. die Hydrolyse des Chlors wird dann praktisch vollständig. Durch Vergleich der Leitfähigkeiten der konzentrierteren Lösungen mit der Grenzleitfähigkeit ermittelte Jakowkin die Hydrolysengrade des Chlors (s. Tabelle S. 106).

Bei der Auflösung von Chlorgas in Wasser sowie bei der Verteilung des Chlors zwischen seiner wäßrigen Lösung und einem Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff, in dem es einfach als Molekelart Cl_2 gelöst ist, kommt für die Berechnung des Absorptions- oder Verteilungsquotienten nur die Konzentration der Molekelart Cl_2 in der wäßrigen Phase in Betracht; würde man statt dessen mit der Konzentration des Gesamtchlors rechnen, so ergäben sich empirische Absorptions- und Verteilungsquotienten, die mit steigender Verdünnung zugunsten der wäßrigen Phase stark ansteigen, während der wahre Verteilungskoeffizient der Molekelart Cl_2, der Theorie entsprechend,

bei gegebener Temperatur konstant ist. Dies veranschaulicht die folgende Tabelle (Jakowkin[338]) für die Verteilung von Chlor zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff bei 0°:

Millimole Gesamtchlor im 1 Wasser A	Millimole Chlor im 1 CCl_4 $[Cl_2]_{CCl_4}$	Hydrolysengrad x aus der Leitfähigkeit der wäßrigen Lösung berechnet	Millimole Cl_2 im 1 Wasser $[Cl_2]_{H_2O} = A(1-x)$	$Q = \frac{[Cl_2]_{CCl_4}}{[Cl_2]_{H_2O}}$
58,21	803,3	0,3185	39,67	20,25
38,36	464,6	0,4012	22,97	20,22
23,08	222,5	0,5180	11,12	20,10
16,33	127,4	0,6092	6,382	19,97
10,10	52,93	0,732	2,707	19,55
			Mittel	20,0

Der „empirische" Verteilungsquotient ändert sich bei den angeführten Versuchen von 13,8 bis 5,2. In einer rund $^1/_{20}$ n Chlorlösung sind also bereits etwa 30 Proz., in einer $^1/_{100}$ n-Lösung sogar über 70 Proz. des Chlors hydrolytisch umgesetzt. Durch Zusatz von H· oder Cl'-Ionen, also insbesondere durch HCl, wird die Hydrolyse, dem Massenwirkungsgesetz entsprechend, zurückgedrängt (vgl. bei HClO) und bei nicht zu verdünnten Lösungen praktisch ganz beseitigt; die empirischen Teilungskoeffizienten nähern sich dann dem wahren Teilungskoeffizienten. Bei hohen Salzsäurekonzentrationen (1 bis 2 n) werden die empirischen Verteilungskoeffizienten bei nicht zu kleinem Chlorgehalt sogar etwas kleiner, was Jakowkin im Sinne einer Addition von Cl_2 an HCl, also der Bildung eines Wasserstofftrichlorids, HCl_3, deutet.

Eine Berechnung des molekularen Zustandes beliebiger wäßriger Chlorlösungen auf Grund des Massenwirkungsgesetzes gestatten die von Jakowkin berechneten Gleichgewichtskonstanten der Chlorhydrolyse (vgl. bei HClO).

Der Verteilungskoeffizient $[Cl_2]_{CCl_4}/[Cl_2]_{H_2O}$ nimmt mit steigender Temperatur zu, wie die folgende Tabelle zeigt; die angeführten Zahlen sind Mittelwerte (nach Jakowkin):

Temperatur	0°	13,4°	28,6°	38,6°	51,2°	57,5°
$[Cl_2]_{CCl_4}/[Cl_2]_{H_2O}$	20,2	25,5	30,5	32,5	34,25	35,2.

Bei den obigen Berechnungen wurde für die Lösungen des Chlors in Tetrachlorkohlenstoff gewöhnlicher Molekularzustand angenommen und diese Annahme durch die Konstanz der berechneten Verteilungskoeffizienten indirekt bestätigt. Einen direkten Nachweis liefern Versuche von Jakowkin über die Verteilung des Chlors zwischen CCl_4 und dem Gasraum, also über die Löslichkeit von Chlor in CCl_4 bei 0°.

Millimole Cl_2 im 1 Luft	Millimole Cl_2 im 1 CCl_4	$[Cl_2]_{Luft}/[Cl_2]_{CCl_4}$
0,1109	8,908	0,0124
0,2666	22,46	0,0119
0,5365	44,14	0,0122
0,8800	75,09	0,0117
		Mittel: 0,0120

Der Verteilungskoeffizient zwischen Gasraum und Tetrachlorkohlenstoff ist konstant, Chlor hat also in beiden Phasen den gleichen Molekularzustand.

Berücksichtigt man den oben gefundenen Wert (20) des Verteilungskoeffizienten für die Molekelart Cl_2 zwischen CCl_4 und H_2O, so ergibt sich der wahre Teilungskoeffizient Luft/Wasser nunmehr zu $20 \cdot 0{,}012 = 0{,}24$. Daraus folgt, daß Wasser im Gleichgewicht mit Chlor von 1 Atm. ($[Cl_2]_{Gas} = {}^1/_{22,4}$ Mol/l) bei 0° ${}^1/_{0,24 \cdot 22,4} = 0{,}186$ Mol Cl_2/l oder 1,32 g Cl_2 in 100 ccm Lösung enthalten muß; die totale Absorption beträgt unter den genannten Bedingungen (s. S. 103) 1,46 g/100 g H_2O, der Hydrolysengrad also rund 10 Proz.

Mit steigender Temperatur nimmt die Sättigungskonzentration an Cl_2-Molekeln ab, wie ja allgemein das Absorptionsvermögen der Flüssigkeiten für Gase:

Sättigung des Wassers mit Chlor von 1 Atm.

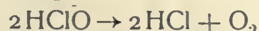
Temp.	15°	25°	39,1°	53,6°	67,6°	83,4°	
Millimol $[Cl_2]$ als solches in 1 l Lösg.	87,67	61,81	39,16	26,52	19,31	15,20	
Absorptionswärme für 1 Mol $[Cl_2]$	6,6	6,6	6,0	5,9	4,4		Cal.

Die aus dem Temperaturgang berechneten Lösungswärmen beziehen sich natürlich nur auf die Absorption des gasförmigen Chlors zu gelösten Cl_2-Molekeln, während man bei den direkten kalorimetrischen Messungen im allgemeinen wegen des mit negativer Wärmetönung ablaufenden hydrolytischen Prozesses kleinere Absorptionswärmen findet.

Jakowkin nimmt — ohne nähere Begründung — für gewöhnliche Temperatur als den wahrscheinlichsten Wert 7,1 Cal an. Thomsen[339]) fand für die Auflösung von 1 Mol Cl_2 in 1000 Mol (18 l) Wasser eine Absorptionswärme von 4,87 Cal bei 18°. Nach Jakowkin beträgt der Hydrolysengrad unter diesen Bedingungen 0,40, so daß infolge des hydrolytischen Zerfalls (vgl. bei HClO) 2,4 Cal absorbiert werden; die wahre Lösungswärme wäre darnach $4{,}87 + 2{,}4 = 7{,}27$ Cal, also etwa der von Jakowkin aus dem Temperaturgange der Absorption berechnete Wert. Bei der Absorption des Chlors in verdünnter Salzsäure werden nach Berthelot[340]) 7,4 Cal frei; da hier die Hydrolyse jedenfalls praktisch ganz zurückgedrängt war, gibt diese Messung eine Bestätigung der obigen Berechnungen.

Chemische Eigenschaften des Chlorwassers. Das gelblichgrüne Chlorwasser, durch Einleiten von Chlorgas in Wasser gewonnen, wird in den Laboratorien als energisches Oxydationsmittel verwendet. Seine chemischen Eigenschaften entsprechen nicht einfach einer Lösung von Chlor; vielmehr sind daneben die Hydrolysenprodukte HCl und HClO vorhanden. Dazu kommt, daß die unterchlorige Säure allmählich in HCl + O zerfällt, eine Reaktion, die durch das Licht beschleunigt wird.

Lichtempfindlichkeit. Wird Chlorwasser dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wird die durch Hydrolyse entstandene unterchlorige Säure nach der katalytisch beschleunigten Gleichung:



$$2\,HClO \rightarrow 2\,HCl + O_2$$

zersetzt. Die Verhältnisse, die durch manche Nebenreaktionen kompliziert sind, bedürfen noch der Klärung. Man vergleiche die sich oft widersprechenden Angaben bei Pedler[157]), Klimenko[158]), Gore[159]). Die wirksamen Strahlen sind die ultravioletten.

Chlorlösungen in anderen Lösungsmitteln.

Nach Berthelot[160]) ist Chlor in konzentrierter Salzsäure löslicher als in Wasser. 1 Liter 33proz. HCl löst etwa 11 g Cl. Bei der Lösung von 1 Mol Cl_2 in viel ($HCl + 4{,}5 H_2O$) ist die Lösungswärme 9400 cal, also größer als die in reinem Wasser, was auf die Bildung von HCl_3 zurückgeführt werden kann.

Die Löslichkeit von Chlor in NaCl-Lösungen verschiedener Konzentration und Temperatur hat Kumpf[161]) bestimmt.

In 1 Volum gesättigter NaCl-Lösung lösen sich nach einer Notiz von Kohn und O'Brien[162]):

bei	14,5°	29,0°	60°	82°
	0,3607	0,3125	0,1332	0,0586 Vol. Cl_2 von 0° und 760 mm.

In Lösungen von Erdalkalichloriden sind bei 12° löslich:

Lösung:	g Chlor/Liter:
$CaCl_2 + 15 H_2O$	2,45
$MgCl_2 + 15 H_2O$	2,33
$MnCl_2 + 11 H_2O$	2,00

Die Lösungswärme ist etwa gleich der in reinem Wasser (Berthelot). Zahlreiche Chloride wurden auf ihre Beeinflussung der Löslichkeit von Chlor in Wasser von Goodwin untersucht[163]).

Über Löslichkeit in SO_2Cl_2 siehe Schulze[164]), in CrO_2Cl_2 Roozeboom[165]).

Auch in zahlreichen organischen Flüssigkeiten ist Chlor ohne chemische Einwirkung löslich. Nach der Methode der Durchleitung eines indifferenten Gases durch die Lösungen bestimmte W. J. Jones[166]) bei 15° den Absorptionskoeffizienten von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff zu 51,7 (bei O° ist dieser 83, vgl. S. 106), in Eisessig (99,84 Proz.) zu 36,7, während ein Wasserzusatz zu Essigsäure die Löslichkeit für Chlor stark erniedrigt; ein Gemenge von 0,65 Vol. Essigsäure und 0,35 Vol. Wasser löst nur noch 13,43 Vol. Cl_2. In Äther löst sich Chlor unter Bildung einer Verbindung $C_4H_{10}O \cdot Cl_2$, die bei —51° erstarrt (Mc Intosh[167])).

Adsorption von Chlor. Chlor wird von Holzkohle stark adsorbiert. Nach Berthelot und Guntz[168]) werden für 1 Gramm-Atom dabei 6780 cal entwickelt. Derartig verdichtetes Chlor gibt mit Wasserstoff in der Kälte und im Dunkeln HCl, zersetzt Wasser unter Bildung von HClO und H_2CO_3 und reagiert mit SO_2 zu SO_2Cl_2 (Melsens[169])).

Chlorwasserstoff. Mol.-Gew. 36,46.

Vorkommen. Chlorwasserstoff findet sich in den Vulkandämpfen zu 2—3 Proz.; auch in den Flüssen der Vulkangegenden kommen 0,88—1,21 g im Liter vor, so daß bei manchen Flüssen täglich mit dem Wasser bis 42000 kg HCl abströmt. Boussingault[170]) führt die Entstehung auf die Zersetzung des Meersalzes bei 1300° durch Wasserdampf bei Gegenwart von Silikaten zurück.

Im Magensafte der Säugetiere spielt Chlorwasserstoff bei der Verdauung eine wichtige Rolle.

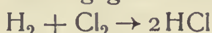
Geschichtliches. Die Alten erhielten Salzsäure aus Meersalz, Pyrit und Ton bei der Destillation; ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure gewannen

die Araber bei der Destillation von Salpeter, Salmiak und Ferrosulfat. Basilius Valentinus (15. Jahrhundert) erhielt eine wäßrige Lösung von Chlorwasserstoff bei der Destillation aus Meersalz und Ferrosulfat (spiritus salis). Glauber gewann zum ersten Male 1648 Salzsäure aus Natriumchlorid und Schwefelsäure, Stephen Hales 1727 aus Ammoniumchlorid und Schwefelsäure. Priestley[171]) stellte sie 1772 rein dar und ermittelte die wichtigsten Eigenschaften. Sie galt als eine Sauerstoffsäure des Muriums (Acidum muriaticum), bis Davy 1810 sie als Wasserstoffverbindung des Chlors erkannte. Gay-Lussacs und Thénards[172]) Versuche führten 1811 zu demselben Ergebnis.

Anwendung. HCl dient zur Darstellung von Chlor nach den Verfahren von Deacon und Weldon, ferner zur Gewinnung von Metallchloriden, z. B. $ZnCl_2$ und $SnCl_2$, von NH_4Cl, weiter zur Abscheidung von CO_2 aus Carbonaten usf.

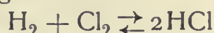
Bildung von Chlorwasserstoff aus den Elementen.

Chlorgas und Wasserstoff vereinigen sich langsam in zerstreutem Tageslicht, explosionsartig bei Auslösung der Reaktion durch direktes Sonnenlicht, glühende Körper oder dergleichen, so daß ein Gemenge beider Gase als Chlorknallgas bezeichnet wird. In Luft angezündetes Wasserstoffgas brennt in Chlorgas weiter. Die Verbindung geht nach der Gleichung



$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl$$

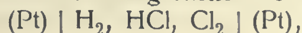
ohne Volumenänderung und mit der hohen Wärmetönung von 44000 cal (für 2 Mol HCl[219])) vor sich. Die neueren Forschungen haben aber gezeigt, daß die Vereinigung der beiden Gase ebensowenig wie diejenige von Wasserstoff mit Sauerstoff eine vollständige ist, daß es sich vielmehr um eine umkehrbare Reaktion mit einem von der Temperatur abhängigen Gleichgewicht handelt, daß also ein praktisch allerdings ungeheuer kleiner, aber mit der Temperatur wachsender Anteil der Gase unverbunden bleibt. Die quantitative Ermittelung des Gleichgewichts



$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2\,HCl$$

läßt sich direkt nur schwierig und nur bei sehr hohen Temperaturen durchführen, wo der Dissoziationsgrad des Chlorwasserstoffs ins Bereich der Meßbarkeit rückt. Qualitative Schlüsse auf eine solche Dissoziation konnten schon Mallard und Le Chatelier[179]) aus Druckbeobachtungen bei Explosion von Chlorknallgas in geschlossenen Gefäßen, St. Claire-Deville aus Versuchen mit dem „heißkalten" Rohr, Victor Meyer und Langer[180]) aus Dampfdichtebestimmungen von HCl bei 1700° ziehen. Die einzige Messung dieser Art rührt von Löwenstein[181]) her; dieser benutzte die Eigenschaft des glühenden Platins, für Wasserstoff durchlässig, für die meisten anderen Gase aber fast undurchlässig zu sein. In den erhitzten Chlorwasserstoff wurde ein evakuiertes Platingefäß eingeführt, in das nur der abdissoziierte Wasserstoff hineindiffundierte, dessen Partialdruck auf diese Weise gemessen werden konnte. Die bei 1537° C durchgeführte Messung ergab einen Dissoziationsgrad des HCl von 0,274 Proz.

Bei niederen Temperaturen läßt sich das Gleichgewicht nur mittelbar bestimmen durch Messung der EMK von galvanischen Ketten, in denen der fragliche Vorgang umkehrbar unter Stromlieferung verläuft, im vorliegenden Falle also von sogenannten Chlorknallgasketten von der Form:



$$(Pt) \mid H_2,\ HCl,\ Cl_2 \mid (Pt),$$

Ketten mit Salzsäure als Elektrolyt und 2 Platinelektroden, deren eine von Wasserstoff, die andere von Chlorgas umspült ist. Bei der elektromotorischen Betätigung solcher Ketten werden beim Durchgang von 2×96540 Coulombs ($= 2$ F) aus 1 Mol H_2 und 1 Mol Cl_2 2 Mol HCl gebildet; ist also E die EMK der Kette, so wird $2E \cdot F$ gleich der maximalen Arbeit des Vorgangs

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl.$$

Diese aber ist nach van't Hoff $= RT\left(\ln K - \ln \frac{(p_{HCl})^2}{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}\right)$, wo die p-Werte die Partialdrucke der Gase während des Versuches und K die Gleichgewichtskonstante, d. h. den entsprechenden Quotienten der Partialdrucke im Gleichgewichtszustande bedeuten. Zur Berechnung von K ist also außer der EMK noch die Kenntnis der Partialdrucke erforderlich. Messungen dieser Art hat Dolezalek[173]) an starken Salzsäuren (5 bis 12-n) bei 30° ausgeführt, wobei die unter diesen Umständen schon erheblichen HCl-Tensionen sorgfältig gemessen wurden. Als Mittelwerte ergaben sich bei den angegebenen Konzentrationen c (Mol HCl in 1 l) und Partialdrucken p an HCl (mm Hg) folgende Werte der EMK mit einer Unsicherheit von ± 6 Millivolt:

c	p_{HCl}	E
4,98	0,24	1,190 Volt
6,43	0,69	1,147 "
11,20	134	1,005 "
11,62	189	0,999 "
12,14	313	0,981 "
12,25	337	0,974 "

Dolezalek hat seine Ergebnisse unter anderen Gesichtspunkten verwertet, nämlich zur Bestätigung von Helmholtz' thermodynamischen Betrachtungen über galvanische Elemente. Denkt man sich zwei der obigen Ketten gegeneinander geschaltet, so besteht die Stromarbeit nur in der Überführung von HCl von der konzentrierteren zu der verdünnteren Salzsäure, eine Arbeit, die sich noch auf anderen Wegen reversibel ausführen läßt, nämlich durch isotherme Destillation, sei es des Wassers aus der verdünnteren nach der konzentrierteren Lösung oder des Chlorwasserstoffs in der umgekehrten Richtung, und die sich daher vorausberechnen läßt. Die Berechnung ergab gute Übereinstimmung der theoretisch zu erwartenden EMK-Werte mit den beobachteten. — Hier kommt es aber darauf an, aus den Beobachtungen das Gleichgewicht der Chlorwasserstoffbildung zu berechnen nach der oben abgeleiteten Gleichung:

$$\ln K = \frac{2EF}{RT} + \ln \frac{(p_{HCl})^2}{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}.$$

Die Partialdrucke von H_2 und Cl_2 sind von Dolezalek nicht genau angegeben, sie lassen sich aber mit hinreichender Annäherung aus dem als normal angenommenen Luftdruck durch Abzug der bekannten HCl-Tension und der (geschätzten) H_2O-Tension schätzen. Auf diese Weise berechnen Bodenstein und Geiger[174]) (vgl. auch Haber[175])) aus Dolezaleks Messungen den Mittelwert $\log K = 32{,}37$ oder $K_{30} = 2{,}3 \cdot 10^{32}$; dies bedeutet, wie eine einfache Umrechnung ergibt, daß bei 30° von Chlorwasserstoffgas von Atmosphärendruck im Gleichgewicht nur $1{,}3 \cdot 10^{-14}$ Proz. in die Elemente zerfallen sind. Aus dem so erhaltenen Dissoziationsgrad des Chlorwasser-

stoffs bei 30° müßte es möglich sein, mittels der Gleichung der Reaktionsisochore $d \ln K/dT = -Q/RT^2$ das Gleichgewicht bei anderen Temperaturen zu berechnen. Indessen wäre hierzu die Kenntnis des Ganges der Reaktionswärme Q mit der Temperatur oder der — diesen Gang bedingenden — Molekularwärmen der Reaktionsteilnehmer erforderlich. Bodenstein und Geiger[174], Haber[175]) und Vogel von Falckenstein[32]) haben zwar solche Rechnungen angestellt, doch reichte die Genauigkeit, mit der die spezifischen Wärmen von Chlor, Wasserstoff und Chlorwasserstoff bekannt waren, für eine zuverlässige Ableitung nicht aus. Die von Nernst[176]) für derartige Fälle zur ersten Orientierung angegebene, auf Grund seines Wärmetheorems abgeleitete Näherungsformel

$$\log K = Q'/4{,}571 \cdot T + \Sigma \nu C,$$

wo Q' die unter gewöhnlichen Umständen beobachtete Wärmetönung und $\Sigma \nu C$ die algebraische Summe der chemischen Konstanten der Reaktionsteilnehmer bedeutet, liefert nach Einsetzung der Zahlenwerte

$$\log K = \frac{2 \cdot 22000}{4{,}571 \cdot T} + (2 \cdot 3{,}0 - 1{,}6 - 3{,}1) = \frac{44000}{4{,}571 \cdot T} + 1{,}3$$

für $T = 303^0 = 30^0$ C $\log K = 33$, in guter Übereinstimmung mit den oben angeführten Berechnungen; für $T = 1810^0 = 1537^0$ C, der Temperatur, bei der nach den Bestimmungen von Löwenstein $x = 0{,}00274$, also $\log K = \log (4/x^2) = 5{,}7$ gefunden wurde, liefert die Näherungsformel $\log K = 6{,}6$. Die Differenz ist auf die Nichtberücksichtigung der spezifischen Wärmen zurückzuführen. Schließlich gelang es Nernst[177]) unter Benutzung der besten Werte für die Molekularwärmen, eine Formel abzuleiten, die nicht nur die Messungen von Löwenstein und Dolezalek, sondern auch die übrigen EMK-Messungen an Chlorknallgasketten befriedigend wiedergibt:

$$\log K = \frac{43750}{4{,}571 \cdot T} - \frac{1}{4{,}6}\left(2{,}5 \log \frac{T}{70} + 1{,}1 \frac{70}{T} - 0{,}46\right) + 1{,}3.$$

Für $T = 303^0$ gibt diese Formel ebenso wie die Näherungsformel $\log K = 33$, für $T = 1810^0$ aber $\log K = 5{,}9$ entsprechend $x = 0{,}22$ Proz., also in sehr guter Übereinstimmung mit der Messung von Löwenstein.

Eine Dissoziation des Chlorwasserstoffs zu 10 Proz. würde nach dieser Formel erst in der Gegend von 4000° C zu erwarten sein.

Von großem Interesse ist nun die von Coehn[178]) entdeckte Verschiebung dieses Gleichgewichts durch ultraviolettes Licht. Reines trockenes, in einem Quarzgefäß befindliches HCl-Gas wird durch das Licht einer in Quarz eingeschlossenen Quecksilberlampe schon bei gewöhnlicher, durch die Bestrahlung nur unwesentlich erhöhter Temperatur zu einem erheblichen Betrage in seine Elemente gespalten. Durch eine geeignete Versuchsanordnung, bei der insbesondere dafür Sorge getragen werden mußte, das bestrahlte Gasgemisch alsbald wieder ins Dunkle zu bringen, um eine Rückbildung von HCl durch die katalytische Einwirkung des Lichtes auszuschließen, gelang es Coehn und seiner Mitarbeiterin Wassiljewa, die sich einstellenden Gleichgewichte quantitativ zu ermitteln, wobei HCl, H_2 und Cl_2 einzeln bestimmt wurden. Bei einer gewissen Lichtstärke wurde ein Zersetzungsgrad $x = 0{,}25$ Proz. gefunden. Die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht hat hier also das Gleichgewicht um etwa ebensoviel verschoben wie eine Temperaturerhöhung auf 1500°. (Auch unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung scheint eine Verschiebung des Gleichgewichts in derselben Richtung stattzufinden[43]).)

Von gänzlich anderem Charakter ist die Wirkung der von gewöhnlichem Glase durchgelassenen langwelligeren Strahlen; sie lassen das Gleichgewicht unverändert und beeinflussen nur rein katalytisch die Geschwindigkeit der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff.

Über die Geschwindigkeit der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Dunklen liegen nur spärliche quantitative Messungen vor[182].

Im Dunkeln vereinigen sich die beiden Gase bei Zimmertemperatur nur sehr langsam[183]. Freyer und V. Meyer[184]) geben die Entzündungstemperatur von frei strömendem Chlorknallgas zu 430—440° an, während sie im geschlossenen Gefäß bereits zwischen 240 und 270° liegt. Mellor und Russell[185]) geben an, daß feuchtes Chlorknallgas im Dunkeln bei 260° explodiert, trockenes aber bei derselben Temperatur sich noch nicht, bei 450° ohne Explosion in etwa 10 Minuten zu 80 Proz. vereinigt, durch den elektrischen Funken explodiert. Baker[337]) und Mellor und Russel[185]) stellten fest, daß scharf getrocknetes Chlorknallgas sich auch im Licht nur sehr langsam vereinigt. Wenn Chlor und Wasserstoff getrennt 9 Monate lang über Phosphorpentoxyd aufbewahrt waren, so vereinigten sie sich nach der Mischung beim dreitägigen Liegen in heller Sonne nur zu 30 Proz.

Weitere Versuche über die langsame Vereinigung von Chlor und Wasserstoff hat Sirk[186]) gemacht. Er arbeitete bei 242,5° im Dunkeln mit durch H_2SO_4 getrockneten Gasen und erhielt aus Gemengen von a Proz. H_2 und b Proz. Cl_2 innerhalb 60 Minuten eine Umwandlung zu x Proz.:

a	b	x	10^4 K
96,5	3,5	0,5	11
96,5	3,5	0,6	14
81,6	18,4	2,4	10
81,6	18,4	2,8	12
74,3	25,7	3,7	11
74,3	25,7	3,6	11
75,9	24,1	3,4	11
48,5	51,5	8,6	13
48,5	51,5	8,7	13
30,2	69,8	11,8	13
18,4	81,6	12,6	12
18,4	81,6	12,0	12

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die Reaktion nicht bimolekular verläuft; für diese verhältnismäßig kleinen Umsätze war der in der letzten Spalte verzeichnete Wert von $K = \frac{1}{60} \log_{10} \frac{b}{b-x}$ konstant, oder mit anderen Worten, die Anfangsgeschwindigkeit der untersuchten Reaktion ist der Chlorkonzentration proportional und von der Konzentration von Wasserstoff (sowie auch Chlorwasserstoff) innerhalb weiter Grenzen unabhängig. Trotzdem ist der Verlauf der Reaktion, wie sich bei Versuchen mit verschiedenen Erhitzungszeiten zeigte, nicht unimolekular, sondern K fällt mit dem Fortschreiten der Reaktion. Wird das Chlor vorgewärmt oder das Gemenge von Chlor und Wasserstoff vorbelichtet oder vorgewärmt, so wird die HCl-Bildung beschleunigt. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion wurde zwischen 242,5° C und 258° C für 10° zu 1,6 bestimmt.

Bei höheren Temperaturen, durch den elektrischen Funken oder bei ausreichender Belichtung geht, wie erwähnt, die Vereinigung von Chlor und

Wasserstoff explosiv vor sich. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle, die nach Dixon gleich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schallwelle durch das explodierende Gasgemisch ist[187]), fand Dixon für ein Gemenge $2H_2 + Cl_2$ zu 1849 m/sec, während er aus seiner Schallwellenformel 1832 m berechnet hatte; für ein Gemenge $H_2 + Cl_2$ ist die Geschwindigkeit 1730 m/sec.

Im weißen Sonnenlicht explodiert Chlorknallgas äußerst heftig, wobei die violetten und ultravioletten Strahlen am wirksamsten sind (Cruikshank[188]), Dalton[189]), Gay-Lussac und Thénard). Draper[190]) wies schon 1844 darauf hin, daß die Absorption des Lichtes es sei, welche das Chlorknallgas zur Explosion bringe. Dies wurde bestätigt durch die von Bunsen und Roscoe[191]) beobachtete Erscheinung der „photochemischen Extinktion", welche darin besteht, daß Licht, welches eine Schicht von Chlorknallgas passiert hat, in höherem Grade in seiner chemischen Wirksamkeit geschwächt wird, als wenn es die gleiche Schicht reinen Chlors durchstrahlt. Burgess und Chapman[198]) konnten allerdings diese stärkere Absorption des Lichtes während der chemischen Wirkung nicht beobachten, kommen aber ebenfalls zum Schlusse, daß die chemische Arbeit von dem durch das Chlor absorbierten Licht geleistet wird.

Draper fand ferner, daß bei Einwirkung des Lichtes nicht sofort, sondern erst allmählich die größte Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird; weiter, daß einmal kurz, aber nicht bis zur Explosion belichtetes Chlorknallgas auch im Dunkeln seine Aktivität beibehält und, wieder ans Sonnenlicht oder Tageslicht gebracht, rascher oder sofort explodiert. Er machte sich daher die Vorstellung, daß Chlor durch Belichtung in eine allotrope, reaktionsfähigere Form übergeführt werde. Diese Erscheinung wurde von Bunsen und Roscoe als „photochemische Induktion" bezeichnet und genauer untersucht. So betrugen die beim Scheine einer konstant brennenden Petroleumlampe während einer Minute gebildeten Chlorwasserstoffmengen S nach t Minuten[192]):

t	S	t	S
1	0,0	7	14,6
2	1,6	8	29,2
3	0,5	9	31,1
4	0,0	10	30,4
5	0,5	11	32,4
6	2,1		

Nach etwa 9 Minuten ist also die Wirkung konstant geworden.

Diese und die sonstigen quantitativen Messungen wurden mit dem Chlorknallgasaktinometer ausgeführt, bei dem die Lichtwirkung durch die Volumenabnahme des über Wasser eingeschlossenen Gasgemenges (infolge Absorption von HCl) messend verfolgt wird. — Aus den Versuchen von Bunsen und Roscoe ging nun hervor, daß

1. der Eintritt der Maximalwirkung um so später erfolgt, je länger die durchstrahlte Gassäule ist;

2. daß die Zeit der Bestrahlung für die erste Wirkung mit wachsender Lichtstärke abnimmt, und zwar schneller als der Zunahme der Lichtstärke entspricht;

3. daß die Zeit, die von der ersten Bildung des HCl an bis zum Maximum

der Aktivität vergeht, mit wachsender Lichtstärke abnimmt, und zwar langsamer als der Zunahme der Lichtstärke entspricht;

4. daß die unter dem Einfluß der Lichtbestrahlung hergestellte größere Verbindungsfähigkeit im Dunkeln (im Gegensatz zu Drapers Befund) bald wieder verschwindet;

5. daß ein geringer Überschuß von H_2 und Cl_2 sowie kleine Mengen O_2 starken Einfluß auf die Geschwindigkeit der Vereinigung haben.

Die Verschiedenheit zwischen den Beobachtungen von Draper und Bunsen-Roscoe über das Abklingen des vorher belichteten Knallgases klärte Bevan[193]) auf, indem er zeigte, daß diese beiden Forscher die aktivierten Gase stets durch Wasser hatten streichen lassen, wobei sie ihre Aktivität verlieren. Pringsheim[194]) versuchte die Induktion durch Bildung von Zwischenprodukten wie Cl_2O (aus dem vorhandenen Wasserdampf) zu erklären (vgl. auch Dixon[195])), was aber von Mellor[196]) widerlegt wurde.

Nachdem Burgess und Chapman[198]) darauf hingewiesen hatten, daß die Induktionsperiode nur durch minimale Verunreinigungen des Gasgemenges hervorgerufen werde (und zwar durch NH_3 oder gasförmige Verbindungen, die bei der Oxydation von NH_3 durch Cl_2 entstehen), wiesen Luther und Goldberg[200]) nach, daß die Beimischung von Sauerstoff alle photochemischen Reaktionen des Chlors verzögert, indem zunächst der Sauerstoff (vielleicht zur Bildung eines Chloroxyds) verbraucht wird. Die „Induktion" ist danach lediglich durch Verunreinigung des Chlorknallgases mit Sauerstoff bedingt und der größte Teil der von den früheren Forschern (auch der von Mellor[197])) gefundenen eigenartigen zeitlichen Verhältnisse bei der photochemisch beschleunigten Vereinigung von Chlor und Wasserstoff ist nicht im Wesen dieser Reaktion begründet, sondern durch Zufälligkeiten hervorgerufen. Dieses sonderbare Ergebnis wurde durch die eingehenden Untersuchungen von Chapman und Mc Mahon[199]) vollauf bestätigt. Außer O_2 erwiesen sich noch andere oxydierende Beimengungen als reaktionsverzögernd: O_3, NO, ClO_2, NCl_3 (nicht aber N_2, Cl_2O, N_2O). Es scheint, als ob im Falle der Gegenwart dieser Verunreinigungen die Lichtenergie zunächst zu deren Reduktion verbraucht wird, ehe sie die Hauptreaktion beeinflußt.

Die Hauptreaktion hat, wie allgemein die Lichtreaktionen, einen kleineren Temperaturkoeffizienten als rein chemische Vorgänge (Bevan[195])).

Wenn man ein lichtempfindliches Gemisch von Wasserstoff und Chlor ganz kurz belichtet, so findet eine plötzliche und starke Ausdehnung des Gases statt, die eine starke Bewegung des Flüssigkeitsfadens des Aktinometers verursacht. Dann stellt sich aber der Faden wieder auf die Anfangsstellung ein. Diese von Draper entdeckte Erscheinung hat den Namen „Drapereffekt" erhalten. Von Mellor und Anderson[336]) wurde festgestellt, daß es sich um eine schwache Chlorknallexplosion handelt und daß bei mehreren aufeinander folgenden Momentanbelichtungen eine merkliche Menge Chlorwasserstoff gebildet wird. Über die Möglichkeit, den Drapereffekt zu verstärken, wurden von Burgess und Chapman[198]) Versuche angestellt.

Auch bei Einwirkung von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas haben Jorissen und Ringer[201]) eine deutliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet.

Sonstige Bildungsweisen von Chlorwasserstoff.

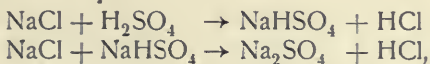
Infolge der großen Affinität von Chlor und Wasserstoff bildet sich HCl nicht nur unmittelbar aus den Elementen, sondern auch bei der Einwirkung von Chlor auf gewisse Wasserstoffverbindungen, von Wasserstoff auf gewisse Chloride und durch doppelte Umsetzung von Chloriden und Wasserstoffverbindungen. Maßgebend für die Entstehung von HCl sind dabei einerseits die Affinitätsverhältnisse, anderseits aber die Flüchtigkeit des HCl, die ihn dem System entzieht und dadurch den Fortgang der Reaktion auch dann ermöglicht, wenn diese unter anderen Umständen nur sehr unvollständig verlaufen würde.

Die Reaktion von Cl_2 mit Wasserdampf verläuft nur bis zu einem durch die Dissoziationstendenzen von H_2O und HCl bestimmten Gleichgewicht (vgl. S. 83ff.). Entsprechend stärker ist die Einwirkung von Chlor auf die leichter dissoziierbaren H-Verbindungen wie HBr, HJ, H_2S, H_3N, besonders auffällig diejenige auf Kohlenwasserstoffe, die unter Umständen bis zur Entflammung führen kann und neben HCl teils freien Kohlenstoff, teils Chloride entstehen läßt.

Die Einwirkung von H_2 auf Chloride führt meist nur bei hohen Temperaturen zur Entstehung von HCl, so beim Überleiten von H_2 über geschmolzenes AgCl.

Die Zerlegung der Chloride schwach negativer Elemente durch flüssiges Wasser oder in wäßriger Lösung — Hydrolyse — gehört eigentlich nicht hierher, weil dabei gelöster HCl entsteht und entsprechend der großen Lösungsenergie die Affinitätsverhältnisse dabei noch weiter zugunsten der Salzsäure verschoben sind, wohl aber die Zerlegung von Magnesiumchlorid oder Magnesiumoxychlorid durch Wasserdampf. Hierbei handelt es sich um ganz ähnliche Gleichgewichte, wie bei dem oben (S. 86) geschilderten Chlorgewinnungsverfahren aus $MgCl_2$, und der entstehende HCl wird fortgeführt. In der Technik, wo dieses Verfahren wegen der leichten Zugänglichkeit von $MgCl_2$ besonders in den Staßfurter Mutterlaugen Anwendung findet, wird es auch mit der Chlorgewinnung verknüpft, indem Luft über noch wasserhaltiges Chlormagnesium geleitet und aus dem entstehenden Gemenge von HCl und Cl_2 der erstere durch Wasser absorbiert wird.

Außer diesem Magnesiumverfahren — früher sogar ausschließlich — wird in der Technik HCl aus Kochsalz und Schwefelsäure gewonnen. Diese Reaktion, deren Fortschreiten ebenfalls nur auf der Flüchtigkeit von HCl beruht, verläuft in zwei Stufen:



$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$$
$$NaCl + NaHSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + HCl,$$

von denen die erste bei mäßiger Temperatur verläuft, die zweite bei Glühhitze in Muffelöfen ausgeführt wird. Das entweichende HCl-Gas wird nach dem Gegenstromprinzip in Gefäßen aus Ton oder Sandstein, zuletzt in Kondensationstürmen durch Wasser aufgefangen.

Im Laboratorium, wo es auf die Ausnutzung der Schwefelsäure nicht ankommt, bleibt man bei der ersten Stufe der Zersetzung stehen. Bequemer aber geht man überhaupt zur Darstellung des Chlorwasserstoffs von konzentrierter wäßriger Salzsäure aus, der man durch Zutropfen von H_2SO_4 das Lösungsmittel entzieht, wodurch HCl ausgetrieben wird.

Von Interesse sind noch die Versuche zur gleichzeitigen Herstellung von Salzsäure und Schwefelsäure:



$$Cl_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HCl + H_2SO_4,$$

die durch die Patente des Konsortiums für elektrochemische Industrie[202]) technisch verwertbar geworden zu sein scheinen[203]).

Die physikalischen Eigenschaften des Chlorwasserstoffs.

Gasförmiger Chlorwasserstoff. Chlorwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes, sauer schmeckendes Gas.

Seine Dichte ist, abgesehen von älteren Angaben, neuerdings von verschiedenen Forschern durch größere Reihen von Präzisionsmessungen bestimmt worden. Bei 0° und 760 mm Druck unter 45° geographischer Breite fanden

	Litergewicht	Dichte (Luft = 1)
Leduc[208]) (1897)	1,6408 g	1,2692
Guye[209]) (1907)	1,6398 g	1,2684
Gray u. Burt[210]) (1909—1911)	1,63915 g	1,2679
Scheuer[211]) (1910)	1,6394 g	1,2681

Die Einzelheiten dieser Messungen und ihre kritische Besprechung finden sich in dem Abschnitt „Atomgewicht des Chlors" (S. 62ff. d. Bandes).

Theoretisch sollte das Normallitergewicht (bei dem Mol.-Gew. 36,464 und dem Litergewicht von Sauerstoff 1,4290) 1,6284 g betragen. Die Abweichung dieses Wertes von dem tatsächlichen ist darauf zurückzuführen, daß HCl unter den Normalbedingungen noch nicht als ideales Gas anzusehen ist, sondern schon unter dem Druck von 1 Atm. stärker komprimiert ist als Sauerstoff. Den genauen Verlauf der p v-Isotherme bei abnehmenden Drucken haben Gray und Burt studiert (vgl. S. 62ff. dieses Bandes).

Eine Polymerisation zu Doppelmolekeln scheint auch bei tiefen Temperaturen nicht einzutreten, denn H. Biltz[214]) fand bei —77° annähernd normale Gasdichte. Auch bei hohen Temperaturen bleibt die Dichte nach den Untersuchungen von V. Meyer und seinen Schülern[180, 212, 213]) bis zu 1500° normal; die bei diesen Temperaturen schon merklich beginnende Dissoziation in die Elemente kann sich, da sie ohne Volumenänderung verläuft, durch Änderung der Dichte nicht bemerkbar machen.

Für die mittlere spezifische Wärme bei konstantem Druck fand Regnault[73]) im Temperaturintervall 22° bis 214° $c_p = 0{,}1867$ und etwas abweichend davon Strecker[45]) zwischen 13° und 100° 0,1940; für das Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v Strecker[204]) bei 20° 1,389, bei 100° 1,400, P. A. Müller[205]) zwischen 19° und 41° 1,398. (Vgl. auch Masson[215]).) Nach den neueren Untersuchungen (vgl. bei Nernst[216]), Pier[217]) u. a.) hat es sich ergeben, daß die Molekularwärme des Chlorwasserstoffs derjenigen der übrigen zweiatomigen schwer dissoziierbaren Gase, wie O_2, N_2, CO, gleich ist, und zwar bis zu den höchsten Temperaturen (1900°); sie beträgt danach bei konstantem Druck:

$C_p = 6{,}885 + 0{,}00045\,t$ (mittlere Molekularwärme zwischen 0° und t° C)
oder $6{,}885 + 0{,}0009\,t$ (wahre Molekularwärme bei t° C)

und bei konstantem Volumen:

$C_v = 4{,}90 + 0{,}00045\,t$ (mittlere Molekularwärme zwischen 0^0 und t^0 C)
oder $4{,}90 + 0{,}0009\,t$ (wahre Molekularwärme bei t^0 C).

Die Bildungswärme von 1 Mol HCl aus den Elementen beträgt nach Thomsen[219]) +22000 cal und ist mit der Temperatur nur sehr wenig veränderlich.

Die Zähigkeit von Chlorwasserstoffgas berechnet sich nach den Bestimmungen von Graham bei 0^0 zu $\eta \cdot 10^7 = 1379$ cm^{-1} g sec^{-1}, bei 20^0 zu $\eta \cdot 10^7 = 1560$ cm^{-1} g sec^{-1} (nach Landolt-Börnstein-Meyerhoffer).

Für den Brechungsindex bei 760 mm Druck, gegen den luftleeren Raum berechnet, wurden folgende Werte gefunden:

	t	Lichtart	n
Bleekrode[133]) . . .	10,5^0	—	1,000449
Dulong[86])	0^0	weiß	1,000449
Mascart[87])	0^0	Na	1,000447

Aus den Werten des Brechungsexponenten nach Dulong und Mascart berechnet sich die Molekularrefraktion: $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$ zu 6,66 bzw. 6,63 (Brühl[220])), während die Summe der Refraktionsäquivalente von H und Cl 6,83 ergibt.

Das Absorptionsspektrum des Chlorwasserstoffs wurde von Angström und Palmaer[221]) untersucht. Es zeigt einen stärkeren Absorptionsstreifen im Ultrarot mit dem Maximum bei $\lambda = 3{,}41\,\mu$, übereinstimmend mit dem von Julius[222]) gefundenen Maximum der Strahlung für in Chlor brennenden Wasserstoff.

Die auf das Vakuum bezogene Dielektrizitätskonstante des Chlorwasserstoffs für $\lambda = \infty$ (die Wellenlängen der benutzten Schwingungen waren größer als etwa 104 cm) ist nach Bädeker[223]) bei 100^0 1,00258 (bei $84{,}4^0$ 1,00269, bei $106{,}6^0$ 1,00256).

Über Versuche zur Zerlegung des HCl durch den Funkenstrom eines Induktoriums siehe Buff und Hofmann[224]) sowie J. J. Thomson[225]).

Flüssiger und fester Chlorwasserstoff.

Die Verflüssigung des Chlorwasserstoffgases gelang Davy und Faraday[226]). Die farblose Flüssigkeit siedet unter Atmosphärendruck bei etwa -83^0 ($-82{,}9^0$ nach Mc Intosh und Steele[227]), $-83{,}7^0$ nach Estreicher[228]), $-83{,}1^0$ nach Ladenburg und Krügel[229])). Sie erstarrt (Olszewski[230])) zu weißen Kristallen, welche bei etwa -112^0 schmelzen ($-112{,}5^0$ nach Olszewski, $-111{,}1^0$ nach Estreicher, $-111{,}3^0$ nach Ladenburg und Krügel, -112^0 nach Beckmann und Waentig[231])).

Die Dichte des flüssigen Chlorwasserstoffs zwischen seinem Schmelz- und Siedepunkt fanden Mc Intosh und Steele wie folgt:

T (abs.)	d	T (abs.)	d
168,5^0	1,2438	183,2^0	1,2038
171,8	1,2347	187,2	1,1937
175,8	1,2242	189,9	1,1842
180,1	1,2127		

Aus dem gefundenen Molekularvolumen des HCl bei seinem Siedepunkt 30,8 berechnet sich bei Zugrundelegung des aus dem Studium organischer Verbindungen sich ergebenden H-Atomvolums 5,5 für das Atomvolumen des Cl 25,3, während Kopp in organischen Verbindungen 22,8 findet.

Bei höheren Temperaturen fand Ansdell[232]) folgende Dichten:

t	d	t	d
0°	0,998	+ 22,7°	0,808
+ 7,5°	0,873	33,0°	0,748
11,67°	0,854	41,6°	0,678
15,85°	0,835	47,8°	0,619

Wie aus den weiteren Messungen von Ansdell hervorgeht, nähern sich die Dichte des flüssigen Chlorwasserstoffs und die seines gesättigten Dampfes mit steigender Temperatur immer mehr einander, um voraussichtlich beim kritischen Punkt (51,25° nach Ansdell) zusammenzufallen, wie es die Theorie erfordert. Das Verhältnis der beiden Dichten, das bei + 4° noch 18,2 beträgt, ist bei + 50,5° schon auf 1,8 gesunken.

Dies Ergebnis wurde durch die Messungen von Rupert[233]), die experimentell und rechnerisch mit ganz besonderer Sorgfalt ausgeführt sind, bestätigt. Für die Dichte von flüssigem Chlorwasserstoff und seinem gesättigten Dampf (beides als g in 1 ccm ausgedrückt) fand er folgende, von den Zahlen Ansdells etwas abweichende, aber wohl noch zuverlässigere Werte:

°C	Flüssigkeit	Dampf	°C	Flüssigkeit	Dampf
— 50°	1,090	0,0125	+ 35°	0,749	0,152
— 30°	1,032	0,0238	+ 40°	0,707	0,181
— 15	0,984	0,0343	+ 45°	0,658	0,215
0	0,929	0,0539	+ 50°	0,597	0,247
+ 20°	0,839	0,0974	+ 51°	0,572	0,278
+ 30°	0,783	0,130			

Wie das Volumen, wächst auch die Kompressibilität des flüssigen HCl stark mit Annäherung an die kritische Temperatur. Der Kompressibilitätskoeffizient (zwischen etwa 50 und etwa 200 Atm. bestimmt) beträgt nach Ansdell für 1 Atm. bei

+ 5,7 °C	$39,7 \cdot 10^{-5}$
10,5	54 „
15,85	62 „
22,7	63,5 „
33,0	96 „
41,6	123 „
47,0	166 „

Ebenfalls von Mc Intosh und Steele ist die Oberflächenspannung γ des flüssigen Chlorwasserstoffs nach der Methode von Ramsay und Shields gemessen und daraus die molekulare Oberflächenenergie $\gamma \cdot (MV)^{2/3}$ (wo M das Molekulargewicht und V das spezifische Volumen bedeutet) berechnet worden:

T (abs.)	γ	$\gamma\ (MV)^{2/3}$	T (abs.)	γ	$\gamma\ (MV)^{2/3}$
163,1°	27,874	263,68	183,2°	24,046	233,65
168,5	26,912	255,87	187,2	23,467	229,30
171,7	26,251	250,80	189,9	22,760	223,57
175,8	25,477	244,78	192,6	22,409	221,03
180,1	24,718	239,00			

Der Temperaturkoeffizient $\frac{d\gamma(MV)^{2/3}}{dt}$ ergibt sich daraus zu 1,47, während er nach Ramsay und Shields für normale Flüssigkeiten 2,12 betragen sollte. Aus der erheblichen Differenz muß geschlossen werden, daß HCl eine assoziierte Flüssigkeit ist.

Die innere Reibung η flüssigen Chlorwasserstoffs (bezogen auf Wasser von 22° = 1) ist von denselben Forschern wie folgt bestimmt worden:

T (abs.)	η	T (abs.)	η	T (abs.)	η
160,8°	0,590	171,7°	0,530	183,2°	0,493
166,7	0,569	177,0	0,514	188,2	0,477

Für die Dampfspannung des flüssigen HCl zwischen Schmelz- und Siedepunkt fanden Mc Intosh und Steele folgende Zahlen:

Temperatur °C	Dampfdruck mm Hg	Temperatur °C	Dampfdruck mm Hg
— 109,9°	141	— 89,8°	522
— 104,5	198	— 85,9	648
— 101,3	245	— 83,2	748
— 97,2	316	— 80,5	868
— 92,9	430		

Oberhalb des Siedepunkts geben Faraday[234]) und Ansdell[232]) folgende Tensionswerte an:

Faraday:

t °C	Atm.	t °C	Atm.
— 73,33°	1,80	— 36,11°	8,53
— 68,89	2,28	— 34,44	9,22
— 67,78	2,38	— 30,00	10,66
— 63,89	2,90	— 28,89	10,92
— 62,22	3,12	— 23,33	12,82
— 60,56	3,37	— 20,56	13,88
— 56,67	4,02	— 17,78	15,04
— 55,00	4,26	— 12,23	17,74
— 51,11	5,08	— 6,67	21,09
— 47,22	5,83	— 3,89	23,08
— 45,56	6,30	— 1,11	25,32
— 41,11	7,40	0,00	26,20
— 40,00	7,68	+ 4,44	30,67

Ansdell:

t °C	Atm.	t °C	Atm.
+ 4,0°	29,8	+ 33,4°	58,85
+ 9,25	33,9	+ 39,4	66,95
+ 13,8	37,75	+ 44,8	75,2
+ 18,1	41,8	+ 48,0	80,8
+ 22,0	45,75	+ 49,4	84,75
+ 26,75	51,0	+ 50,56	85,33

Aus der Dampfdruckkurve berechnen Mc Intosh und Steele nach der bekannten thermodynamischen Gleichung $\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$ die molekulare Verdampfungswärme beim Siedepunkt zu 3540 cal, Beckmann[242a]) zu 3850 cal, während experimentell 3560 cal (Elliot und McIntosh[235])) und 3600 cal (Estreicher und Schnerr[132])) gefunden worden ist.

Letzterer Wert gibt für das Verhältnis von molarer Verdampfungswärme und Siedepunkt λ/T_0, die sog. Troutonsche Konstante, den Wert 19,0, während man nach der von Nernst revidierten Troutonschen Regel (Nernst, Lehrbuch, 6. Aufl., S. 279) 20,3 erwarten sollte. Vielleicht hängt auch diese — allerdings nicht sehr erhebliche — Abweichung mit dem Assoziationszustand des flüssigen HCl zusammen.

Bei höheren Temperaturen und Drucken, wo der HCl-Dampf nicht mehr als ideales Gas anzusehen und neben seinem Volumen das der Flüssigkeit nicht mehr zu vernachlässigen ist, muß zur Berechnung der Verdampfungswärme l aus der Tensionskurve die Formel benutzt werden $l = T\frac{dp}{dT}(v - v')$, wo v und v′ die spezifischen Volumina von gesättigtem Dampf und Flüssigkeit bedeuten. Auf diesem Wege findet Tsuruta[236]) nach den Messungen von Ansdell folgende Werte für die Verdampfungswärme von 1 g HCl bei den angegebenen Temperaturen (° C):

+ 4°	61,02 cal	33°	53,17 cal
9,25°	64,99	39,4°	45,18
13,8°	65,77	44,8°	35,79
18,1°	65,33	48,0°	30,08
22,0°	63,51	49,9°	23,49
26,5°	60,02		

Die Schmelzwärme von 1 g festem Chlorwasserstoff berechnen Beckmann und Waentig[231]) aus der Gefrierpunktserniedrigung, die flüssiger HCl durch gelöste Kohlenwasserstoffe erfährt, zu 10,3 cal.

Der kritische Druck (p_k) und die kritische Temperatur (t_k) wurden bestimmt von:

	t_k	p_k
Ansdell[232])	51,25° C	86,0 Atm.
Dewar[48])	52,3 „	86,0 „
Vincent und Chappuis[206]) . .	51,5 „	96,0 „
Leduc und Sacerdote[207]) . . .	52,0 „	83,0 „
Guye[209])	51,8 „	83,6 „

Dewar gibt die kritische Dichte zu $d_k = 0{,}61$ (g/ccm) an, doch kann sie nach den oben angeführten Dichtemessungen von Ansdell und von Rupert nur 0,4 bis 0,5 betragen.

Der Brechungsexponent des flüssigen Chlorwasserstoffs gegen den luftleeren Raum ist nach Bleekrode[133]) bei 10,5° für die D-Linie 1,254; bei 16,5° 1,252.

Die Dielektrizitätskonstante fanden Schaefer und Schlundt[237]) nach der Drudeschen Methode bei —90° zu 8,85, bei + 27,7° (unter dem Druck des eigenen Dampfes gemessen) zu 4,60; sie nimmt also mit steigender

Temperatur beträchtlich ab, ist höher als bei den übrigen flüssigen Halogenwasserstoffen, aber viel niedriger als die des Wassers.

Chemisches Verhalten von Chlorwasserstoff.

Gasförmiger Chlorwasserstoff reagiert von den Metalloiden nur mit Fluor, Sauerstoff und Silicium. Fluor und HCl reagieren unter Feuererscheinung, Sauerstoff und Chlorwasserstoff setzen sich in der Rotglut, oder in der Kälte bei Gegenwart von Platinmohr oder durch Sonnenlicht um, wenn etwas Feuchtigkeit vorhanden ist: $O + 2HCl \rightleftarrows Cl_2 + H_2O$ (vgl. S. 83ff.). Amorphes Silicium gibt bei Rotglut Wasserstoff und $SiCl_4$ und $SiHCl_3$.

Die Metalle entwickeln mit gasförmigem Chlorwasserstoff in der Rotglühhitze Wasserstoff; Silber reagiert schon bei Temperaturen von 100 bis 200°, bei höheren Temperaturen findet die Umkehrung des Prozesses statt. Metallhydride geben leicht Wasserstoff und Chloride. NH_3 und HCl verbinden sich zu NH_4Cl; ähnlich verhält sich PH_3. Nach Ditte[331]) lassen sich aus den Komponenten die Verbindungen $SeO_2 \cdot HCl$; $SeO_2 \cdot 2HCl$; $2TeO_2 \cdot 3HCl$ und $TeO_2 \cdot HCl$ erhalten. Nitrate reagieren schon in der Kälte, besser in der Wärme mit gasförmigem HCl unter Chloridbildung, während Phosphate unangegriffen bleiben[332]). Flüssiger HCl greift Zn, Mg, Fe nicht an, wohl aber Al; die meisten Oxyde, Sulfide und Carbonate bleiben unverändert[239]).

Flüssiger Chlorwasserstoff als Lösungsmittel.

Die gegenseitige Löslichkeit von flüssigem HCl und Wasser wird weiter unten bei den Hydraten des Chlorwasserstoffes besprochen werden.

In flüssigem Chlorwasserstoff lösen sich zahlreiche organische Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester, Nitrosoverbindungen, Nitrile, Cyanide, Sulfocyanide, Ammoniumbasen und andere, von anorganischen Stoffen $SnCl_2$, PCl_5, $POCl_3$, PBr_5, während die meisten anorganischen Salze entweder unlöslich sind oder von HCl zersetzt werden[231, 238, 242]). Die Natur dieser Lösungen haben Steele, Mc Intosh und Archibald[242]) in mehreren eingehenden Untersuchungen auf physikochemischen Wegen zu ergründen versucht und dadurch sehr wertvolle Beiträge zu unseren Kenntnissen über nichtwäßrige Lösungen überhaupt geliefert.

Die molare Siedepunktserhöhung für 1 Mol in 100 g HCl berechnet sich aus der Verdampfungswärme (s. o.) nach van't Hoffs Gleichung je nach den benutzten Zahlenwerten zu 7,2° oder 6,85°. Die genannten englischen Forscher fanden nun mit Toluol als gelöstem Stoff viel zu hohe Siedepunktserhöhungen. Beckmann[242a]) konnte indessen zeigen, daß dieses Ergebnis auf Fehler ihres Apparates zurückzuführen war; in einem eigens konstruierten Apparate fand er ebenfalls mit Toluol als gelöstem Stoff die molare Siedepunktserhöhung zu 5,8—6,9, im Mittel zu 6,4°, in befriedigender Übereinstimmung mit dem theoretischen Werte.

Anders verhält es sich mit den Siedepunktserhöhungen von flüssigem Chlorwasserstoff durch gelösten Äther, wobei die englischen Forscher eine starke Abhängigkeit der berechneten molaren Erhöhung (oder des Molekulargewichts) von der Konzentration beobachteten. Dies hängt offenbar mit der Bildung von komplexen Verbindungen zwischen dem Lösungsmittel HCl und dem Äther zusammen.

Ein klareres Bild hiervon gewinnt man aus den Ergebnissen der Messungen der elektrischen Leitfähigkeit. HCl selbst ist in reinem flüssigen Zustande praktisch ein Nichtleiter der Elektrizität, wenigstens erreicht seine spezifische Leitfähigkeit bei -100^0 höchstens $2 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm[239–212]). Die meisten Lösungen in HCl aber zeigen eine beträchtliche Leitfähigkeit. Insbesondere gilt dies von den Lösungen solcher organischer Stoffe, die O oder N enthalten, nicht aber von Kohlenwasserstofflösungen. Für einige derartige Lösungen sind im folgenden nach den Messungen von Steele, Mc Intosh und Archibald[242]) die molekularen Leitfähigkeiten λ bei den molaren Verdünnungen V bei -100^0 nebst einigen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit angegeben.

V	$\lambda \cdot 10^3$	V	$\lambda \cdot 10^3$
	Blausäure:		
41,4	0,51	4,90	2,09
21,3	0,91	4,08	2,83
14,1	0,98	3,12	3,65
10,2	1,08	*2,56	4,47
9,2	1,34	1,79	5,81
7,35	1,48	1,23	7,70

Temperaturkoeffizient von * zwischen -99^0 und $-95^0 = -2,0$ Proz.
„ -99^0 „ $-90^0 = -1,8$ „
„ -99^0 „ $-85^0 = -1,3$ „

V	$\lambda \cdot 10^3$	V	$\lambda \cdot 10^3$
	Triäthylammoniumchlorid:		
71,4	1,80	7,69	4,37
37,0	1,80	6,13	5,18
20,4	2,28	5,00	6,05
16,1	2,71	4,25	6,73
11 6	3,15	3,64	7,72
9,43	3,67	*2,99	8,51

Temperaturkoeffizient von * zwischen -98^0 und $-89^0 = 0,39$ Proz.
„ -98^0 „ $-86^0 = 0,67$ „

V	$\lambda \cdot 10^3$	V	$\lambda \cdot 10^3$
	Äthyläther:		
12,50	0,14	1,09	2,03
5,00	0,23	0,88	2,20
3,12	0,39	0,72	2,90
1,92	0,95	0,61	3,09
1,45	1,41		

Temperaturkoeffizient zwischen -99^0 und $-95^0 = 1,9$ Proz.
„ -99^0 „ $-90^0 = 1,8$ „
„ -99^0 „ $-85^0 = 1,7$ „

V	$\lambda \cdot 10^3$	V	$\lambda \cdot 10^3$
	Acetamid:		
29,4	1,59	2,86	8,20
12,8	3,12	2,13	9,41
8,62	4,27	1,54	10,8
4,65	6,39	0,95	12,1
4,15	6,92	0,51	12,3

Temperaturkoeffizient zwischen -97^0 und $-92^0 = 1,4$ Proz.
„ -97^0 „ $-86^0 = 1,2$ „
„ -97^0 „ $-83^0 = 1,2$ „

V	$\lambda \cdot 10^3$	V	$\lambda \cdot 10^3$
		Acetonitril:	
21,7	1,51	2,17	6,82
8,33	2,44	1,54	6,25
4,76	3,89	1,09	8,08
3,22	5,25	0,81	9,64

Aus diesen Zahlen ergibt sich folgendes:

1. Die molekulare Leitfähigkeit ist durchweg recht klein (in den Tabellen ist λ mit 1000 multipliziert), obwohl die innere Reibung des flüssigen HCl bei — 100^0 nur etwa halb so groß ist, wie die von Wasser bei Zimmertemperatur. Es kann sich daher nur um einen kleinen Ionisationsgrad handeln.

2. Mit wachsender Verdünnung nimmt die molekulare Leitfähigkeit nicht wie in wäßrigen Lösungen zu, sondern durchweg ab.

3. Mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit zwar in den meisten Fällen wie in wäßrigen Lösungen zu, bei der Lösung von HCN in HCl aber ab.

Zur Erklärung dieser merkwürdigen Beobachtungen machen die englischen Forscher die Annahme, daß nicht die gelösten Stoffe selbst, sondern deren Additionsverbindungen mit dem Lösungsmittel HCl in Ionen dissoziieren. Besteht eine solche Additionsverbindung nun z. B. aus 2 Mol des gelösten Stoffes auf 1 Mol HCl, so muß nach dem Massenwirkungsgesetz ihre Konzentration in der Lösung mit steigender Gesamtkonzentration stark zunehmen und infolgedessen auch bei abnehmendem Ionisationsgrad die Zahl der Ionen im Verhältnis zur Gesamtkonzentration, also auch die scheinbare molekulare Leitfähigkeit, zunehmen. Ebenso kann bei Temperatursteigerung die wachsende Ionenbeweglichkeit durch den stärkeren Zerfall der Additionsverbindung verdeckt und so ein negativer Temperaturkoeffizient hervorgerufen werden. Auch die von Steele — allerdings nur bei HBr-Lösungen — studierten Überführungsverhältnisse stehen mit einer solchen Auffassung im Einklang.

Daß überhaupt chemische Verbindungen zwischen HCl und vielen gelösten Stoffen gebildet werden, dafür spricht schon die hohe Lösungswärme, die z. B. bei Alkohol explosionsartige Erscheinungen hervorrufen kann. Einige solcher Verbindungen sind dann auch von Archibald und McIntosh in festem Zustande isoliert worden, so $(CH_4O)_3(HCl)_2$, $(C_4H_{10}O)(HCl)_5$, $(C_2H_4O_2)_2(HCl)_3$ und andere, natürlich brauchen das aber nicht gerade diejenigen zu sein, die in den Lösungen vorherrschen. Bei der Bildung dieser Verbindungen scheint die Vierwertigkeit des Sauerstoffs und die Fünfwertigkeit des Stickstoffs eine wesentliche Rolle zu spielen.

Zu der Auffassung, daß die Lösungen O- und N-haltiger Stoffe in flüssigem HCl komplexe Molekeln enthalten, in denen mehr als ein Molekulargewicht des gelösten Stoffes darin ist, stimmen auch die Gefrierpunktsmessungen, die Beckmann und Waentig[231]) an solchen Lösungen angestellt haben.

Chlorwasserstoff und Wasser.

Chlorwasserstoffgas wird von Wasser heftig, in großen Mengen und unter starker Wärmeentwicklung absorbiert. Bei Zimmertemperatur löst ein Raum-

teil Wasser etwa 450 Raumteile HCl-Gas von Atmosphärendruck. Die große Lösungsaffinität und Lösungsgeschwindigkeit zeigt sich am anschaulichsten in dem bekannten Vorlesungsversuch, bei dem ein mit HCl-Gas gefülltes, unten mit einer engen Glasröhre versehenes Gefäß mit der zugeschmolzenen Spitze dieser Röhre in Wasser getaucht wird: beim Abbrechen der Spitze unter Wasser geht die Absorption so rasch vor sich, daß das Wasser springbrunnenartig in das Gefäß stürzt.

Die Lösung, **Salzsäure** genannt, ist der Typus einer starken Säure mit allen ihren Eigenschaften. Von den drei am längsten bekannten Mineralsäuren zeigt sie insofern die einfachsten Verhältnisse, als sie im Gegensatz zur Schwefelsäure einbasisch und nicht wie die Salpetersäure gleichzeitig ein starkes Oxydationsmittel ist. Teils aus diesem Grunde, dann aber auch wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und ihres vielseitigen Interesses, ist die Salzsäure in ihren physikalischen, physikochemischen und chemischen Eigenschaften auf das eingehendste untersucht und mehrfach das Musterbeispiel und der Ausgangspunkt für neue allgemeine Auffassungen geworden; dies gilt ebenso auch für die besonders interessanten heterogenen Gleichgewichte und Gleichgewichtsverschiebungen in dem System $HCl + H_2O$, sei es, daß es sich dabei um Salzsäure neben ihren Dämpfen, neben ihren festen Hydraten oder neben einer zweiten flüssigen Phase handelt.

Was zunächst die Löslichkeit von HCl in Wasser betrifft, so ist diese in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Druck bereits im Jahre 1859 von Roscoe und Dittmar[246]) gemessen worden. Für die Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur interpolieren die Genannten folgende Tabelle, in der t die Temperatur (^{0}C) und G die Anzahl Gramm HCl bedeutet, welche bei t^0 und 760 mm Barometerstand (= Partialtension des Chlorwasserstoffgases + Dampfspannung des Wassers) in 1 g Wasser gelöst sind. Da die Löslichkeit sich mit dem Drucke nur wenig ändert, so ist angenommen, daß die Versuche alle bei dem Barometerstand 760 mm vorgenommen worden wären; in Wirklichkeit herrschten Drucke von 739 bis 767 mm.

t	G	t	G	t	G
0^0	0,825	$+22^0$	0,710	$+42^0$	0,626
+2	0,814	24	0,700	44	0,618
4	0,804	26	0,691	46	0,611
6	0,793	28	0,682	48	0,603
8	0,783	30	0,673	50	0,596
10	0,772	32	0,665	52	0,589
12	0,762	34	0,657	54	0,582
14	0,752	36	0,649	56	0,575
16	0,742	38	0,641	58	0,568
18	0,731	40	0,633	60	0,561
20	0,721				

Für Temperaturen unter 0^0 gibt Roozeboom[244]) für die Löslichkeit G folgende Zahlen:

t	G	t	G
0^0	0,842	-18^0	0,957
−5	0,868	18,3	0,960
10	0,898	21	0,983
15	0,933	24	1,012

Die beiden letzten Lösungen sind bereits instabil, sie sind, wie weiter unten gezeigt werden wird, übersättigt in bezug auf das Dihydrat $HCl \cdot 2H_2O$. Sorgt man für Aufhebung dieser Übersättigung, so würde also die mit sinkender Temperatur zunächst stetig steigende Löslichkeit von HCl von Atmosphärendruck bei $-18,3^0$ ein scheinbares Maximum zeigen, mit $G = 0,96$, entsprechend einem Gehalt der Salzsäure von 49 Proz. Stärkere Salzsäuren sind nur bei Überdruck in geschlossenen Gefäßen erhältlich.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck ist ebenfalls durch genaue Messungen von Roscoe und Dittmar[246]) geprüft worden. Aus diesen geht hervor, welch geringen Einfluß der Druck auf die Löslichkeit besitzt, daß also nur ein geringer Anteil des gelösten Chlorwasserstoffs dem Henry-Daltonschen Gesetze folgt. Durch graphische Interpolation fanden sie aus ihren Versuchsreihen folgende Werte für die Löslichkeit G = Anzahl Gramm Chlorwasserstoff, die von 1 g Wasser bei 0^0 und dem Partialdrucke p des Chlorwasserstoffgases gelöst werden:

Temp. 0^0.

p mm Hg	G	p mm Hg	G	p mm Hg	G
60	0,613	200	0,707	600	0,800
70	0,628	225	0,716	650	0,808
80	0,640	250	0,724	700	0,817
90	0,649	275	0,732	750	0,824
100	0,657	300	0,738	800	0,831
110	0,664	350	0,751	900	0,844
120	0,670	400	0,763	1000	0,856
130	0,676	450	0,772	1100	0,869
140	0,681	500	0,782	1200	0,882
150	0,686	550	0,791	1300	0,895
175	0,697				

Über die Ursache dieser Abweichung von dem Henryschen Gesetze und der Erscheinungen beim Verdampfen von Salzsäure äußern sich bereits Roscoe und Dittmar sehr treffend, wie folgt: „Diese Tatsachen nötigen uns, anzunehmen, daß zwischen den Molekeln des Wassers und des Chlorwasserstoffs Anziehungen bestehen, welche, wenn sie auch nicht zu dem Veranlassung geben, was man gewöhnlich unter chemischer Verbindung versteht, doch wesentlich verschieden sind von den Kräften, welche die meisten übrigen Gase in ihrer wäßrigen Lösung festhalten". Wir wissen heute, daß es im wesentlichen die Ionisation ist, die den größten Teil des gelösten HCl in andere Molekelarten überführt und dadurch dem Henryschen Verteilungsgleichgewicht entzieht.

Die p-Werte in der letzten Tabelle bedeuten, da es sich um Gleichgewichte handelt, gleichzeitig auch die Partialtensionen von HCl in Salzsäuren der angegebenen Konzentrationen G bei 0^0. Bei höheren Temperaturen wurden diese Partialtensionen von Allan[272]) ($18,4^0$), Gahl[271]) (mit besonderer Genauigkeit, bei 25^0 für verdünnte Salzsäuren bis zu etwa 20 Proz.) und von Dolezalek[271]) (30^0) gemessen. In allen Fällen wurde die dynamische Methode angewandt — Durchleiten eines indifferenten Gases und analytische Bestimmung des von diesem mitgeführten HCl —; nur bei den konzentriertesten Lösungen von Dolezalek wurde die Sättigung eines abgemessenen Gasraumes auf statischem Wege erreicht. In der folgenden Zu-

sammenstellung der Ergebnisse sind die Drucke p wieder in mm Hg, die Konzentrationen außer in den von den einzelnen Forschern gewählten Ausdrücken:

c = g HCl/100 g Lösung = Gewichtsproz.
x = Mol HCl/(1 — x) Mol H_2O = Molenbruch
n = Mol HCl/1 Liter Lösung = Normalität

zum Vergleich mit den Werten von Roscoe noch wie bei diesem, also als

G = g HCl/ g H_2O

angegeben.

HCl-Partialtension von Salzsäure
(Allan) Temp. 18,4°:

c	G	p mm Hg	c	G	p mm Hg
28,1	0,391	1,52	34,85	0,535	20,0
30,2	0,433	3,27	35,1	0,541	23,1
31,75	0,465	6,20	35,9	0,560	35,2
32,85	0,489	9,42	36,4	0,572	46,3
33,9	0,512	13,42			

(Gahl) Temp. 25°:

x	G	p mm Hg	x	G	p mm Hg
0,035	0,0734	0,00117	0,070	0,1522	0,0110
0,040	0,0844	0,00169	0,080	0,176	0,0190
0,050	0,1063	0,00328	0,0897	0,199	0,0292
0,0565	0,1212	0,00441	0,090	0,200	0,0302
0,060	0,1291	0,00603	0,100	0,225	0,0550
0,0674	0,1462	0,0094	0,109	0,248	0,0925

(Dolezalek) Temp. 30°:

n	G	p mm Hg	n	G	p mm Hg
4,98	0,201	0,24	9,21	0,412	12,74
5,50	0,225	0,37	9,50	0,428	15,5
6,00	0,248	0,52	10,00	0,457	31,5
6,43	0,268	0,69	10,24	0,473	45,5
6,50	0,271	0,71	10,50	0,486	66,0
7,00	0,296	0,95	11,00	0,518	112
7,50	0,322	1,33	11,20	0,530	134
7,58	0,327	1,41	11,50	0,548	170
7,89	0,341	3,34	11,62	0,557	189
8,00	0,349	4,10	12,00	0,582	277
8,50	0,373	7,75	12,14	0,591	313
9,00	0,401	11,20	12,25	0,599	337

Nach Dolezalek läßt sich die HCl-Tension über konzentrierten Lösungen bei konstanter Temperatur für ein weites Intervall ziemlich gut durch die Formel: $\ln p = a \ln y + k$ ausdrücken, wo y Mol HCl/Mol H_2O bedeutet und die Konstanten für 30° die Werte haben:

$$\log_{10} p = 7{,}9 \cdot \log_{10} y + 6{,}6421 .$$

In der Tat gibt diese Formel nicht nur die Messungen von Dolezalek mit ziemlicher Annäherung wieder, sondern trifft auch noch für die Löslich-

keitsbestimmung von Roscoe und Dittmar bei 30° und Atmosphärendruck (S. 124) zu. Dem dort gefundenen Wert $G = 0{,}673$ entspricht $y = 0{,}332$ und die Formel ergibt dafür $p = 731$ mm, also unter Hinzurechnung der Wassertension jedenfalls sehr annähernd den Atmosphärendruck.

Von besonderem Interesse ist die Gesamttension von Salzsäure, wie sie sich in den Siedepunkten und den Erscheinungen beim Destillieren äußert. Destilliert man eine verdünnte Salzsäure, so ist das Destillat etwas ärmer an HCl als die Ausgangssäure, die siedende Flüssigkeit konzentriert sich also und gleichzeitig steigt der Siedepunkt. Beim fortgesetzten Destillieren wird jedoch bei etwa 110° ein Punkt erreicht, von dem an das Destillat und die rückständige Lösung gleiche Zusammensetzung, nämlich etwa 20 Proz. HCl, behalten und der Siedepunkt sich nicht mehr ändert. Geht man anderseits von einer stärkeren Säure aus, so ist zunächst das Destillat reicher an HCl als die Ausgangssäure, diese verdünnt sich allmählich und der Siedepunkt steigt ebenfalls, bis wiederum bei 110° der Siedepunkt konstant wird und die Lösung mit unveränderter Zusammensetzung, wiederum 20 Proz. HCl, übergeht. Diese Erscheinungen, konstanter Siedepunkt und identische Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf, sind kennzeichnend für reine Stoffe im Gegensatze zu Lösungen, und man hatte folgerichtig zunächst geschlossen, daß die konstant siedende Salzsäure von 20 Proz. eine chemische Verbindung von der mit dem Gehalt gut stimmenden Formel $HCl \cdot 8\,H_2O$ sei.

In einer klassisch gewordenen Abhandlung zeigten jedoch Roscoe und Dittmar[246]), daß die Zusammensetzung der konstant siedenden Salzsäure mit dem Drucke wechselt, unter dem die Destillation vorgenommen wird, und daß es sich daher nicht um eine chemische Verbindung handeln kann. Denn bei einer solchen müßte die identische Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf über ein größeres Temperatur- und Druckgebiet, nicht nur für einen singulären Punkt bestehen.

Die beiden Forscher destillierten Salzsäure sowohl unter vermindertem wie unter erhöhtem Druck und fanden, daß bei den in Metern Hg ausgedrückten Drucken p die konstant siedenden Lösungen folgende Konzentrationen hatten:

p m Hg	Proz. HCl	p m Hg	Proz. HCl	p m Hg	Proz. HCl
0,05	23,2	0,8	20,2	1,7	18,8
0,1	22,9	0,9	19,9	1,8	18,7
0,2	22,3	1,0	19,7	1,9	18,6
0,3	21,8	1,1	19,5	2,0	18,5
0,4	21,4	1,2	19,4	2,1	18,4
0,5	21,1	1,3	19,3	2,2	18,3
0,6	20,7	1,4	19,1	2,3	18,2
0,7	20,4	1,5	19,0	2,4	18,1
0,760	20,24	1,	18,9	2,5	18,0

Statt bei bestimmten wechselnden Drucken zu destillieren, kann man auch bei bestimmten wechselnden Temperaturen einen Strom trockener Luft so lange durch Salzsäure leiten, bis sich die Zusammensetzung der Lösung nicht mehr ändert; Roscoe und Dittmar fanden für die Zusammensetzung der resultierenden Lösungen bei den verschiedenen Temperaturen folgende, wie in der obigen Tabelle aus den Versuchsergebnissen graphisch interpolierten Werte:

t	Proz. HCl	t	Proz. HCl	t	Proz. HCl
0°	25,0	35°	23,9	70°	22,6
5	24,9	40	23,8	75	22,3
10	24,7	45	23,6	80	22,0
15	24,6	50	23,4	85	21,7
20	24,4	55	23,2	90	21,4
25	24,3	60	23,0	95	21,1
30	24,1	65	22,8	100	20,7

Naturgemäß ergab sich, daß eine Chlorwasserstofflösung, welche bei einem gewissen Drucke unverändert, bei konstanter Temperatur übergeht, identisch ist mit einer Lösung, welche bei derselben Temperatur durch einen trocknen Luftstrom keine Änderung der Zusammensetzung erleidet:

p m Hg	Siedepunkt	Proz. HCl	Temperatur im Luftstrom	Proc. HCl
0,10	61—62°	22,8	62°	22,9
0,21	76—77	22,1	77	22,2
0,30	84—85	21,7	85	21,7
0,38	91	21,3	91	21,4
0,49	97	20,9	98	21,1

Zu jedem Druck gehört also ein maximaler Siedepunkt und eine bestimmte ausgezeichnete Konzentration — für 760 mm Hg 110° und 20,24 Proz. HCl; zu jeder Temperatur die entsprechende Konzentration und der entsprechende ausgezeichnete Druck, der als die Minimaltension aller Salzsäuren beliebiger Konzentration bei der gegebenen Temperatur aufzufassen ist. Alle schwächeren sowohl wie alle stärkeren Salzsäuren haben eine höhere Gesamttension und verdampfen so lange, bis die Säure von der geringsten Tension zurückbleibt.

Salzsäure, die konzentrierter ist als die konstant siedende, bei gewöhnlichem Drucke also konzentrierter als etwa 20 Proz., raucht an feuchter Luft, weil ihr Dampf mit dem Wasserdampf der Luft eine Lösung von geringerer Tension bildet und sich daher kondensiert: „rauchende Salzsäure".

Einige Versuche über die Siedepunkte sehr verdünnter Salzsäuren sind von Roloff[292]) ausgeführt und zu theoretischen Berechnungen verwertet worden.

Die Dichte von Salzsäure verschiedener Konzentration und Temperatur ist sehr häufig gemessen worden. Hier seien zunächst die Messungen von Lunge und Marchlewski[247]) wiedergegeben.

Diese fanden für die Dichte bei 15°, bezogen auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum, und die Änderung a der Dichte für $\pm$ 1° oberhalb oder unterhalb 15° im Temperaturintervall + 13° bis + 17° die folgenden Werte:

Proz. HCl	d_4^{15}	a	Proz. HCl	d_4^{15}	a
1,52	1,0069	$\mp$0,00015	22,89	1,1150	$\mp$0,00044
2,93	1,0140	0,00017	25,18	1,1271	0,00046
5,18	1,0251	0,00020	27,75	1,1405	0,00053
7,84	1,0384	0,00024	29,35	1,1490	0,00054
9,99	1,0491	0,00027	31,28	1,1589	0,00056
12,38	1,0609	0,00032	33,39	1,1696	0,00057
15,84	1,0784	0,00033	35,36	1,1798	0,00057
17,31	1,0860	0,00035	37,23	1,1901	0,00058
18,36	1,0914	0,00037	39,15	1,2002	0,00059
20,29	1,1014	0,00042			

Aus diesen Beobachtungsergebnissen wurde nachstehende, für den praktischen Gebrauch bequemere Tabelle aufgestellt:

d_4^{15}	Proz. HCl	d_4^{15}	Proz. HCl	d_4^{15}	Proz. HCl
1,000	0,16	1,075	15,16	1,145	28,61
1,005	1,15	1,080	16,15	1,150	29,57
1,010	2,14	1,085	17,13	1,152	29,95
1,015	3,12	1,090	18,11	1,155	30,55
1,020	4,13	1,095	19,06	1,160	31,52
1,025	5,15	1,100	20,01	1,163	32,10
1,030	6,15	1,105	20,97	1,165	32,49
1,035	7,15	1,110	21,92	1,170	33,46
1,040	8,16	1,115	22,86	1,171	33,65
1,045	9,16	1,120	23,82	1,175	34,42
1,050	10,17	1,125	24,78	1,180	35,39
1,055	11,18	1,130	25,75	1,185	36,31
1,060	12,19	1,135	26,70	1,190	37,23
1,065	13,19	1,140	27,66	1,195	38,16
1,070	14,17	1,1425	28,14	1,200	39,11

Annähernd kann man — infolge des nahezu linearen Verlaufs der Konzentrationsdichtekurve — den Prozentgehalt aus der Dichte nach der Regel $p = 200 (d - 1)$ finden. Die gewöhnlichsten Konzentrationen der reinen Handelssäure sind 24—25 Proz., d = 1,124 und 36—38 Proz., d = 1,19.

Bis zu hohen Konzentrationen erstrecken sich die Dichtemessungen von Pickering, die bei 15⁰ ausgeführt und auf Wasser von 15⁰ gleich 1 bezogen sind:

Proz. HCl	d_{15}^{15}	Proz. HCl	d_{15}^{15}
6,382	1,03150	39,831	1,19703
14,788	1,07255	41,212	1,20204
19,688	1,09675	41,901	1,20430
25,260	1,12479	43,136	1,21076
34,464	1,17138	44,345	1,21479
37,596	1,18687		

Bei noch höheren Konzentrationen, wie sie nur unter Druck in geschlossenen Gefäßen erreichbar sind, nimmt die Dichte nur noch verhältnismäßig wenig zu und schließlich wieder ab. Bestimmungen dieser Art sind von Rupert[233]) mit Hilfe eines Näherungsverfahrens für Konzentrationen bis zu 66 Proz. HCl bei den Temperaturen -15^0, 0^0, $+20^0$ und $+35^0$ ausgeführt worden.

Für Temperaturen zwischen -6 und $+26^0$ wurden die Dichten einer Reihe von Salzsäuren durch Schuncke[249]) gemessen:

d_4^t

t^0	6,94 Proz. HCl	12,58 Proz. HCl	15,47 Proz. HCl	20,20 Proz. HCl	26,25 Proz. HCl	31,61 Proz. HCl
-6^0	1,0368	1,0683	1,0842	1,1099	1,1399	1,1707
0^0	1,0364	1,0670	1,0825	1,1074	1,1369	1,1668
$+5^0$	1,0356	1,0657	1,0809	1,1055	1,1345	1,1638
$+10^0$	1,0349	1,0643	1,0793	1,1036	1,1320	1,1610
$+15^0$	1,0340	1,0629	1,0776	1,1016	1,1296	1,1581
$+18^0$	1,0333	1,0619	1,0766	1,1005	1,1282	1,1565
$+22^0$	1,0324	1,0606	1,0752	1,0990	1,1264	1,1541
$+26^0$	1,0315	1,0594	1,0739	1,0974	1,1245	1,1520

Die Werte der Dichte von Salzsäure oder die vielfach anschaulicheren Werte des spezifischen Volumens (= 1/d) oder des Molekularvolumens (= Mol.-Gew./d) in ihrer Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur und Druck sind ebenso wie bei wäßrigen Lösungen anderer Säuren, Basen und Salze von verschiedenen Forschern für theoretische Zwecke rechnerisch verwertet worden. Dabei handelte es sich nicht nur um die Berechnung thermischer Ausdehnungskoeffizienten und Kompressibilitätskoeffizienten, sondern auch der Volumendifferenzen zwischen Lösungen ein und derselben Menge HCl in verschiedenen Mengen Wasser. Auf diese Arbeiten, von denen diejenigen von Marignac[248]), Thomsen[250]), Kremers[258]), Schulze[259]), Ostwald[255]), Röntgen und Schneider[261]), Tammann[260]), Tammann und Zepernick[257]), Kohlrausch und Hallwachs[253]), Traube[254]), Ruppin[256]), Wade[252]) und Freund[262]) genannt seien, kann hier nur hingewiesen werden. Die vielen Faktoren, von denen die betrachteten Volumenänderungen abhängen können — Ionisation, Elektrostriktion, Assoziation, Hydratation, Anziehung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff und dadurch veränderter Binnendruck, Kompressibilität der Molekeln oder Atome — haben sich bisher nicht zu einer umfassenden Theorie des Volumens von Lösungen zusammenfassen lassen. Für HCl besonders charakteristische Erscheinungen auf diesem Gebiete sind nicht zu vermerken. Hierher gehört auch die Veränderung der Temperatur maximaler Dichte des Wassers (4⁰) durch gelösten HCl; Tammann und Kozarzewsky[251]) fanden diese Temperatur für

0,05125 normale HCl zu + 3,46⁰
0,125 „ „ 2,90⁰
0,25 „ „ 2,40⁰.

Auch für den Zusammenhang zwischen Zähigkeit und Konzentration von Lösungen sind theoretisch begründete Regeln noch nicht bekannt. Die Zähigkeit von Salzsäure ist für konzentrierte Säuren von Graham[263]) bei 20⁰, für verdünnte von Reyher[264]) bei 25⁰ gemessen worden (η = relative Zähigkeit auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen).

Proz. HCl	η_{20^0}	Proz. HCl	η_{20^0}
30,77	1,7356	24,40	1,4827
28,58	1,6336	20,80	1,3965
26,33	1,5404	20,03	1,3764
25,26	1,5287	19,61	1,3476

Mol/lit.	η_{25^0}
1	1,0671
0,5	1,0338
0,25	1,0166
0,125	1,0095

Aus den sorgfältigen Messungen von Green[265]) ergeben sich folgende Werte für die relative (auf Wasser von derselben Temperatur bezogene) und absolute (in cm^{-1} g sec^{-1} ausgedrückte) Zähigkeit von Salzsäure bei 24,90⁰:

Mol/Liter HCl	η relativ	η absolut	Mol/Liter HCl	η relativ	η absolut
0	1,0000	0,008977	7	1,5018	0,013481
1	1,0608	0,009522	8	1,6041	0,014399
2	1,1234	0,010085	9	1,7176	0,015418
3	1,1888	0,010671	10	1,8432	0,016545
4	1,2572	0,011286	11	1,9830	0,017800
5	1,3305	0,012088	12	2,1387	0,019198
6	1,4108	0,012665			

Bei tiefen Temperaturen nimmt die Zähigkeit von Salzsäure naturgemäß stark zu; so fanden Dorn und Völlmer[266]) die innere Reibung einer 24,3 proz. Salzsäure, die bei 15° in absolutem Maße $\eta = 0{,}01635$ cm^{-1} g sec^{-1} betrug, bei —79° zu nahe 0,90.

Der Diffusionskoeffizient von HCl in seinen wäßrigen Lösungen sei im folgenden nach Messungen von Scheffer[267]) (S.), Arrhenius[270]) (A.), Heimbrodt[268]) (H.) und Thovert[269]) (T.) für einige Temperaturen und Konzentrationen wiedergegeben:

Mol/lit.	t°	k (qcm/Tage)		Mol/lit.	t°	k (qcm/Tage)	
4,23	0°	2,31	S.	2,0	12°	2,21	A.
3,28	0°	2,08	S.	1,0	12°	2,09	A.
2,43	0°	1,86	S.	0,5	12°	2,07	A.
1,775	0°	1,67	S.	0,75	14,3°	2,42	H.
0,962	0°	1,52	S.	0,5	14,3°	2,33	H.
0,210	0°	1,39	S.	0,25	14,3°	2,23	H.
0,208	5°	1,55	S.	3,2	19,2°	3,89	T.
4,52	11,5°	2,93	S.	0,9	19,2°	2,63	T.
3,16	11°	2,67	S.	0,3	19,2°	2,38	T.
0,945	11°	2,12	S.	0,1	19,2°	2,21	T.
0,387	11°	2,02	S.	0,02	19,2°	2.12	T.
0,250	11°	1,84	S.				

Die spezifische Wärme von Salzsäure ist von Thomsen[279]), Marignac[278]) und Hammer[280]) bei gewöhnlicher Temperatur (18° bis 24°) gemessen worden; die Konzentrationen sind aus theoretischen Gründen von ihnen durch die Mole H_2O ausgedrückt worden, die in der Lösung auf 1 Mol HCl kommen.

Spezifische Wärme c von Lösungen $HCl + nH_2O$:

Thomsen		Marignac		Hammer	
n	c	n	c	n	c
10	0,749	6,25	0,669	4,23	0,627
20	0,855	12,5	0,788	5,20	0,660
50	0,932	25	0,879	5,96	0,680
100	0,964	50	0,934	6,49	0,688
200	0,979	100	0,965	9,05	0,747
		200	0,984	14,19	0,810
				29,02	0,898
				47,67	0,931

Die spezifische Wärme der Salzsäuren ist, wie man leicht ersieht, geringer als die des darin enthaltenen Wassers. Diese Eigenschaft, die man auch bei anderen Elektrolytlösungen wiederfindet, hat Tammann[281]) auf eine Zunahme des Binnendrucks durch die Auflösung des HCl zurückzuführen versucht; doch ist auch in diesem Falle, ebenso wie beim Volumen der Lösungen eine befriedigende theoretische Klarlegung noch nicht gelungen.

Die Wärmetönung, welche auftritt, wenn man 1 Mol Chlorwasserstoffgas in viel Wasser leitet, die sogenannte molekulare Lösungs- oder Absorptionswärme, wurde von J. Thomsen[273]) zu 17315 cal (1 Mol HCl in 300 Mol H_2O), von M. Berthelot[274]) zu 17430 cal (in 200 bis 300 Mol H_2O) gemessen. Für die — geringere — Lösungswärme in weniger Wasser seien hier nur die Zahlen Thomsens angeführt. Es bezeichnet n

die Anzahl Mol Wasser auf 1 Mol HCl und w die Absorptionswärme für 1 Mol Chlorwasserstoffgas bei 18°.

n	w	n	w
1	5375 cal	20	16756 cal
2	11365 „	50	17115 „
3	13362 „	100	17235 „
5	14959 „	300	17315 „
10	16157 „		

Die Bildungswärme von 1 Mol HCl in verdünnter Lösung aus H_2, Cl_2 und H_2O ist daher rund 22000 + 17000 = 39000 cal.

Aus diesen Werten der Lösungswärme für verschiedene Konzentrationen kann man leicht die beim Verdünnen konzentrierter Salzsäure auftretende Wärme berechnen. H. v. Steinwehr[275]) fand für diese Verdünnungswärme bei 16° folgende Werte:

1 Mol HCl in 0,2212 Liter verdünnt auf	20 l . . .	+ 1047 cal
	10 l . . .	+ 1012 cal
	7 l . . .	+ 989 cal
	5,5 l . . .	+ 958 cal
	4,5 l . . .	+ 937 cal.
1 Mol HCl in 0,3754 Liter verdünnt auf	20 l . . .	+ 643 cal
	10 l . . .	+ 577 cal
	7 l . . .	+ 546 cal
	5 l . . .	+ 516 cal.
1 Mol HCl in 1,681 Liter verdünnt auf	90 l . . .	+ 275 cal
	45 l . . .	+ 189 cal
	30 l . . .	+ 176 cal.
1 Mol HCl in 4,243 Liter verdünnt auf	220 l . . .	+ 197 cal
	110 l . . .	+ 105 cal
	80 l . . .	+ 84 cal.

Richards[276]) fand die Verdünnungswärme von $HCl \cdot 8{,}8 H_2O$ und $HCl \cdot 20 H_2O$ auf $HCl \cdot 200 H_2O$ zu 556 bzw. 1330 cal.

Wie E. Bose[277]) zeigte, läßt sich die Lösungswärme y in Abhängigkeit von dem Prozentgehalt x der Lösung an Wasser durch folgenden Ausdruck darstellen:

$$y = 252{,}28808 \cdot x - 0{,}09894092 \cdot x^2 - 0{,}006995567 \cdot x^3.$$

Für die differentiale Verdünnungswärme dy/dn, das ist diejenige Wärmemenge, welche auftritt, wenn man 1 Mol H_2O zu einer unendlich großen Menge Lösung, die x Gewichtsprozent H_2O enthält, hinzufügt, berechnet sich:

$$\frac{dy}{dn} = (1{,}2464 - 0{,}0009775 \cdot x - 0{,}00010368 \cdot x^2) \cdot (100 - x)^2.$$

Neutralisationswärmen. In der folgenden Tabelle, die Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, 3. Aufl., S. 445 entnommen ist, finden sich Beobachtungen Berthelots (B.) und J. Thomsens zusammengestellt. Die mit einem Sternchen versehenen Zahlen gelten für Verbindungen, die sich bei

der Neutralisation im festen Zustand abscheiden. Bei den Messungen Thomsens (bei 18—20°) kamen auf je 1 g-Äquivalent Säure und Base 200 Mol Lösungswasser. Bei Berthelots Messungen war bei der Neutralisation gelöster Basen meist 1 g-Äquivalent in 2 l Lösung enthalten (aber bei $Ca(OH)_2$ in 25 l, $Ba(OH)_2$ in 6 l, $Sr(OH)_2$ in 10 l), bei der Neutralisation von ungelösten Basen oder Basenanhydriden war die Menge des Lösungswassers doppelt so groß.

Base	kg-Cal	Base	kg-Cal
LiOH, Aq	13,85	$^1/_2 Co(OH)_2$ . . .	10,57
NaOH, Aq	13,745; 13,7 B.	$^1/_2 Ni(OH)_2$ . . .	11,29
KOH, Aq	13,75; 13,6 B.	$^1/_2 Cu(OH)_2$ . . .	7,46; 7,5 B.
NH_4OH, Aq . . .	12,27; 12,45 B.	$^1/_2 CuO$	7,64
TlOH, Aq	13,74	$^1/_2 Ag_2O$	21,19*; 20,6* B.
$^1/_2 Ca(OH)_2$, Aq . .	13,95; 14,0 B.	$^1/_2 HgO$	9,46; 9,5 B.
$^1/_2 Sr(OH)_2$, Aq . . .	13,815; 13,8 B.	$^1/_2 Hg_2O$	15,035*; 15,3* B.
$^1/_2 Ba(OH)_2$, Aq . .	13,89; 13,85 B.	$^1/_2 PbO$	7,695; 11,095*; 7,7; 10,7* B.
$^1/_2 Mg(OH)_2$	13,845; 13,7 B.		
$^1/_2 Zn(OH)_2$	9,94; 9,85 B.	$^1/_3 Al(OH)_3$ . . .	9,32; 9,0 B.
$^1/_2 Cd(OH)_2$	10,145	$^1/_3 Cr(OH)_3$ . . .	6,865; 6,9 B.
$^1/_2 Mn(OH)_2$	11,48; 11,85 B.	$^1/_3 Fe(OH)_3$ . . .	5,575; 5,5 B.
$^1/_2 Fe(OH)_2$	10,7		

Die relative Wärmeleitfähigkeit r von Chlorwasserstofflösungen bestimmte G. Jäger[283]). Er fand, die Wärmeleitfähigkeit des Wassers gleich 100 gesetzt, folgende Werte:

Proz. HCl	38	25	12,5
r =	72,6	79,4	85,8.

Die Brechungsexponenten von Salzsäure wurden unter anderen von Hallwachs[298]) und von Le Blanc und Rohland[299]) bestimmt und daraus die Molekularrefraktion nach einer der beiden Formeln $R = (n - 1) \cdot M/d$ (wo M das Molekulargewicht bedeutet) oder $R' = \frac{n-1}{n^2+2} \frac{M}{d}$ berechnet.

Hallwachs, 13,2°, D-Linie:

g HCl/100 ccm	R
0,025	14,57
0,050	14,49
0,612	14,44
1,204	14,44

Le Blanc und Rohland, 20°, D-Linie:

g HCl/100 g	n_D	R	R'
7,74	1,3508	14,51	8,48
15,00	1,3675	14,40	8,40
28,23	1,3988	14,26	8,30

Der Ausdruck $(n - n_0)/c$ (wo n_0 den Brechungsexponenten des Wassers und c die Konzentration in 100 ccm bedeutet) ist nach den Berechnungen von Hallwachs nicht konstant, sondern nimmt mit wachsender Konzentration ab. Messungen für die verschiedenen Spektrallinien wurden von v. d. Willigen[297]) ausgeführt; er fand bei 20,8° in einer Lösung von 34,41 Proz. HCl

für den Ausdruck $(n - n_0)/p$ (p = Proz. HCl) von der Spektrallinie A bis H zunehmende Werte, von 0,002198 bis 0,002466. Ferner fand H. Jahn[98]) bei 20° für die Spektrallinien H_α, D und H_β:

g HCl/100 ccm	n_α	n_D	n_β
7,274	1,3472	1,3493	1,3540
3,637	1,3393	1,3413	1,3455

Die magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes durch Salzsäure wurde von Perkin[293]), Schönrock[294]) und Forchheimer[296]) gemessen. Für die Molekularrotation m_D von HCl ergeben sich daraus folgende Werte:

Proz. HCl	t	m_D	Proz. HCl	t	m_D
1,90	13°	4,746	15,63	16°	4,419
4,05	13°	4,831	25,6	20,4°	4,405
5,65	13°	4,931	30,86	21,5°	4,305
7,17	11°	4,856	36,5	11,0°	4,215
11,45	—	4,774	41,7	17,3°	4,045

Sehr zahlreich sind die Messungen, die über den **Gefrierpunkt** von Salzsäure verschiedener Konzentration vorliegen. Bei der einfachen Konstitution dieser Säure ist sie das berufene Beispiel zur Prüfung der Schlüsse, die man aus der Gefrierpunktserniedrigung auf den Molekularzustand der Lösung, die Ionisation und Hydratation, den Geltungsbereich des Massenwirkungsgesetzes und die Ursache der Abweichungen von diesem Gesetze ziehen kann, wobei meistens die Schlüsse aus der elektrischen Leitfähigkeit derselben Lösungen mit herangezogen werden müssen.

Im folgenden kann natürlich nur eine Auswahl der Messungsergebnisse wiedergegeben werden. Dabei soll bezeichnen:

n = Mol HCl/Liter Lösung,
m = Mol HCl/1000 g H_2O,
c = g HCl/100 g H_2O,
t = Gefrierpunkt der Lösung,
E = Δ/m = scheinbare molare Gefrierpunktserniedrigung,
E' = Δ/n = „ „ „ .

Für die verdünntesten Lösungen hat Hausrath[284]) außerordentlich genaue Messungen nach einer Modifikation der Nernst-Abeggschen Präzisionsmethode angestellt; dabei wurde die Differenz zwischen dem Gefrierpunkt von Wasser und dem der Säure durch ein Thermoelement gemessen.

m	t	E
0,0003624	— 0,00128°	3,52
0,0007969	— 0,002845°	3,575
0,0015697	— 0,005721°	3,649
0,003050	— 0,01121°	3,680
0,006954	— 0,02546°	3,662
0,013495	— 0,04907°	3,639

Für höhere Konzentrationen sind in erster Linie die Messungen von Nernst und Roloff[285]) anzuführen:

n	c	t	E	n	c	t	E
0,0386	0,141	—0,139°	3,59	1,520	5,70	—6,57°	4,22
0,0741	0,271	—0,268	3,60	2,037	7,71	—9,55	4,52
0,122	0,448	—0,440	3,58	2,516	9,60	—12,68	4,82
0,1382	0,506	—0,495	3,57	2,897	11,13	—14,97	4,90
0,243	0,891	—0,888	3,63	3,298	12,75	—18,50	5,29
0,295	1,082	—1,050	3,54	3,500	13,61	—20,25	5,43
0,325	1,196	—1,178	3,59	3,798	14,82	—23,05	5,66
0,455	1,677	—1,670	3,63	4,130	16,25	—26,62	5,97
0,997	3,71	—4,04	3,97	4,307	16,98	—28,84	6,19
1,245	4,64	—5,184	4,08				

Loomis[287]) erhielt nachstehende, auf Volumen-Konzentration bezogene Werte:

n	t	E'
0,01	—0,0361°	3,61
0,02	—0,0719	3,60
0,05	—0,1797	3,59
0,10	—0,3546	3,546
0,20	—0,7130	3,565
0,30	—1,0837	3,612

Ebenfalls auf das Volumen der Lösung bezogen sind die Werte der scheinbaren molaren Gefrierpunktserniedrigung, die H. C. Jones[286]) und seine Schüler in zahlreichen Messungsreihen bestimmten; Jones stellt daraus gelegentlich[290]) folgende Übersicht zusammen, die allerdings für die konzentrierteren Säuren durchweg tiefere Gefrierpunkte ergibt als nach Roloff:

n	t	E'	n	t	E'
0,05	—0,174°	3,59	0,8	— 3,070°	3,84
0,1	—0,355	3,55	0,9	— 3,540	3,93
0,2	—0,712	3,56	1,0	— 4,100	4,10
0,3	—1,080	3,60	2,0	— 9,937	4,97
0,4	—1,442	3,60	3,0	—18,10	6,03
0,5	—1,832	3,66	4,0	—30,5	7,62
0,6	—2,250	3,75	5,0	—44,0	8,80
0,7	—2,634	3,76	6,0	—61,0	10,16

Eine spätere Untersuchungsreihe von Jones und Pearce[291]) führte zu etwas abweichenden Werten (z. B. für n = 1 zu t = —3,975°, für n = 2 zu t = —9,367°); das Minimum von E' lag mit 3,545 bei 0,25 n HCl.

Weiter sei noch auf die Gefrierpunktsmessungen von Pickering[243]), Le Blanc und Noyes[288]) und Zecchini[289]) hingewiesen.

Aus den Werten von E, der scheinbaren molaren Gefrierpunktserniedrigung, die bei vollständiger Ionisation 2 × 1,858 = 3,716 betragen sollte, erkennt man, daß die verdünntesten Lösungen von HCl sehr weitgehend dissoziiert sind und daß der Dissoziationsgrad nur langsam mit steigender Konzentration abnimmt. Wenn man bei den Messungen von Hausrath die verdünntesten Lösungen, bei denen vielleicht sekundäre Umstände mitspielen, außer Betracht läßt, so entspricht der höchste Wert von E mit 3,68 in der etwa 0,003 normalen HCl einem Werte des van't Hoffschen Faktors i von 1,98, also einem Dissoziationsgrad γ von 98 Proz., während nach den Messungen von Nernst

und Roloff in der 0,1 n HCl γ etwa = 93 Proz. ist. Aus einer kritischen Durchrechnung der besten Gefrierpunktsbestimmungen leiten Noyes und Falk[295]) folgende Dissoziationsgrade γ der Salzsäure bei 0^0 ab:

n =	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
γ =	99,1	97,5	95,7	93,3	91,7 Proz.

Aber schon von etwa 0,2 n HCl an ist die Berechnung von γ auf diesem Wege keinesfalls mehr zulässig, weil E dann mit steigender Konzentration nicht mehr ab-, sondern zunimmt. Die nächstliegende Erklärung hierfür ist, daß in diesen Lösungen, die in 1 Liter schon 0,4 und mehr Mol selbständig osmotisch wirksame Ionen enthalten, die einfachen, für verdünnte Lösungen abgeleiteten osmotischen Gesetze nicht mehr streng gelten. Mit zunehmender Konzentration nehmen dann auch die Abweichungen von den Lösungsgesetzen

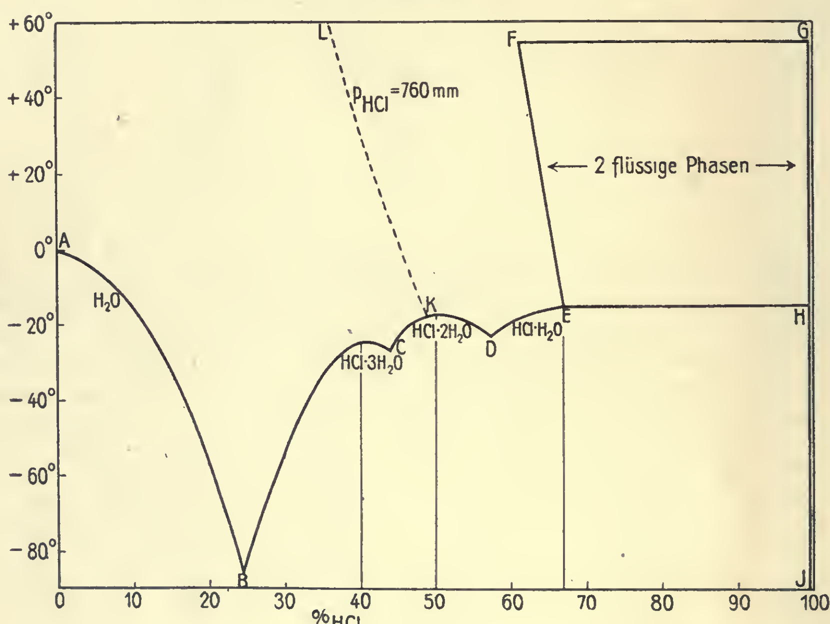


Fig. 1.

zu. Jones und seine Schule dagegen führen die Abweichungen auf die Bildung von Hydraten des Chlorwasserstoffs zurück, durch die ein mit der Konzentration wechselnder Teil des Lösungswassers gebunden wird; das Verhältnis (gelöster Stoff):(Lösungsmittel) wäre dann in Wahrheit größer, als es nach der analytischen Konzentration scheint, und aus den Abweichungen von den erwarteten E-Werten ließe sich die Menge des hydratisch gebundenen Wassers berechnen. Da zum mindesten die quantitative Seite dieser Auffassung anfechtbar erscheint, so soll hier nicht näher auf die Berechnungen von Jones eingegangen werden.

Anders liegt es mit den **Hydraten von HCl**, die sich bei tiefen Temperaturen aus den wäßrigen Lösungen abscheiden. Solcher Hydrate sind drei bekannt: $HCl \cdot 3H_2O$, $HCl \cdot 2H_2O$, $HCl \cdot H_2O$. Die Existenzgebiete dieser Hydrate lassen sich auf Grund der Untersuchungen von Pierre und

Puchot[245]), Pickering[243]), Roozeboom[244]) und besonders Rupert[233]) am besten an Hand der nebenstehenden Fig. 1 übersehen. Darin ist AB die Gefrierkurve von Salzsäure, längs deren sich Eis ausscheidet; sie ist von Pickering bis unter —80° verfolgt worden. Bei etwa —86° und 24—25 Proz. HCl liegt der eutektische Punkt B, bei dem sich neben Eis kristallisiertes Trihydrat aus der Lösung ausscheidet. Die Kristallisation dieses Trihydrats aus den stärkeren Lösungen soll nur schwierig erfolgen. Die Kurve der Kristallisationstemperaturen BC, die auch als die Löslichkeitskurve des Trihydrats bezeichnet werden kann, erreicht ein Maximum bei —24,9°. In diesem Punkte muß aus theoretischen Gründen die Zusammensetzung der Lösung gleich der der Kristalle sein, also 40,3 Proz. betragen (Pickering fand in der Tat 40,8 Proz. HCl); der Punkt kann daher auch als der Schmelzpunkt des Trihydrats bezeichnet werden. C ist der eutektische Punkt, bei dem Trihydrat und Dihydrat gleichzeitig kristallisieren. Bei höheren Konzentrationen erfolgt längs der Kurve CD die Ausscheidung des Dihydrats, dessen Kristalle die Dichte 1,46 haben und kleiner und weniger durchsichtig sein sollen als die des Trihydrats. Auch diese Kurve geht wieder durch ein Maximum, den Schmelzpunkt des Dihydrats, den Roozeboom und Rupert bei —17,7° oder —17,5° und der theoretischen Zusammensetzung der Lösung 50,3 Proz. HCl fanden. Pickering konnte dieses Maximum nicht mehr erreichen, weil er in offenen Gefäßen arbeitete, der Dissoziationsdruck des Hydrats bei dieser Temperatur aber 760 mm übersteigt. Dies geht auch aus der gestrichelt eingezeichneten Kurve KL hervor, welche die mit HCl-Gas von 1 Atm. Druck im Gleichgewicht befindlichen Lösungen, oder anders ausgedrückt, die Löslichkeit von HCl-Gas nach den oben (S. 124f.) angeführten Bestimmungen von Roozeboom wiedergibt; wie dort bereits hervorgehoben ist, schneidet diese Löslichkeitskurve diejenige des Dihydrats bei —18,3° und etwa 49 Proz. HCl. Alle Gleichgewichte mit Lösungen höherer Konzentration sind nur in geschlossenen Gefäßen zu verwirklichen. Die Dissoziationstension des Dihydrats oder den HCl-Druck über den damit gesättigten Lösungen gibt Roozeboom wie folgt an:

t	p mm Hg	t	p mm Hg	t	p mm Hg
—23,4°	194	—18,8°	628	—18,05°	893
—21,8	274	—18,6	681	—17,83	990
—20,5	376	—18,3	760	—17,7	1080
—19,2	534				

Der eutektische Punkt D zwischen Dihydrat und Monohydrat liegt bei —23,5° und 57 Proz. HCl, der maximale Gefrierpunkt für das Monohydrat bei —15,35° und 67 Proz. HCl. Das Monohydrat ist ein weißer, kristallinischer, dem Chlorammonium ähnlicher Stoff von der ungefähren Dichte 1,48; seine Dissoziationstension beim Schmelzpunkt muß, wie aus der Betrachtung der weiteren Kurven folgt, der Tension des flüssigen HCl bei derselben Temperatur sehr nahe gleich sein, also etwa 17,3 Atm. betragen. Es ist in Wasser sehr leicht, in flüssigem HCl sehr schwer löslich. Ein rückläufiger Teil der Löslichkeitskurve ist bei diesem Hydrat nicht zu beobachten, denn, wie Rupert fand, trennt sich sehr nahe bei dem Punkte E die Lösung in zwei Schichten, von denen die leichtere aus fast reinem flüssigem HCl

mit nur sehr wenig darin gelöstem Wasser besteht. Lösungen zwischen 67 und 99 Proz. HCl sind also bei niederen Temperaturen nicht existenzfähig. Die Löslichkeit des Wassers in dem flüssigen Chlorwasserstoff beträgt bei 0° <0,1 Proz., bei 20° höchstens 0,2 Proz. Anderseits nimmt der Gehalt der anderen, mehr wäßrigen Schicht, also die Löslichkeit von flüssigem HCl in Wasser mit steigender Temperatur ab. Rupert fand dafür folgende, in der Figur durch die Kurve EF wiedergegebene Werte:

t	Proz. HCl	t	Proz. HCl
—15°	67,3	+20°	64,2
—10	66,7	+30	63,2
— 5	66,4	+35	62,9
0	65,9	+40	62,3
+ 5	65,5	+45	61,8
+10	65,2	+50	61,6
+15	64,7		

Unterhalb —15° erstarrt die wäßrige Schicht zu Kristallen des Monohydrats. Wie man aus diesen Zahlen und der Figur ersieht, gehen die Kurven der gegenseitigen Löslichkeit EF und HG mit steigender Temperatur auseinander; es kann also keine kritische Lösungstemperatur geben, wie es bei solchen Systemen aus zwei Flüssigkeiten der Fall ist, deren Löslichkeitskurven sich nähern. Dagegen verschwindet bei 54,5° die HCl-Schicht, weil dort die aus fast reinem HCl mit nur sehr wenig H_2O bestehende Lösung ihren kritischen Punkt — nur wenige Grade über dem kritischen Punkt von HCl selbst — besitzt.

Die Kurve GH, welche die Zusammensetzung der HCl-reicheren Schicht darstellt, setzt sich bei tieferen Temperaturen — von Rupert nur vermutungsweise gezeichnet — als die Löslichkeitslinie HI des Monohydrats in flüssigem HCl fort, eine nur sehr geringe Löslichkeit andeutend. Es ist zu erwarten, daß sie wenig unterhalb des Erstarrungspunktes von reinem HCl in einem eutektischen Punkte die Erstarrungskurve von HCl schneidet.

Ebenso wie der Gefrierpunkt und aus denselben Gründen ist auch die **elektrische Leitfähigkeit** von Salzsäure sehr häufig gemessen und erörtert worden. Auch hier kann natürlich nur eine Auswahl der Ergebnisse wiedergegeben werden. Dabei bedeuten

n = Mol/Liter, v = Liter/Mol,
$\varkappa$ = spez. Leitfähigkeit in rez. Ohm,
λ = molare Leitfähigkeit in rez. Ohm.

Zunächst seien die älteren Messungen von Kohlrausch an starken Salzsäuren bei 18° angeführt.

Proz. HCl	$\varkappa$
5	0,3948
10	0,6302
20	0,7615
30	0,6620
40	0,5152

Bei 20 Proz. hat also die spez. Leitfähigkeit ein Maximum; bei höheren Konzentrationen überwiegt der Rückgang der Ionisation den Einfluß des höheren Gesamtgehalts an Elektrolyt.

Die späteren Messungen von Kohlrausch für 18° werden von Holborn (in den Tabellen von Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, 3. Aufl., S. 746) folgendermaßen zusammengestellt, wobei die inter- oder extrapolierten Werte in Klammern gesetzt sind.

n	v	λ	n	v	λ
0,001	1000	(377)	0,3	3,33	(336)
0,002	500	376	0,5	2	327
0,005	200	373	1	1	301
0,01	100	370	2	0,5	254
0,02	50	(367)	3	0,33	215,0
0,03	33,3	364	4	0,25	181,5
0,05	20	360	5	0,2	152,2
0,1	10	351	7	0,14	106,2
0,2	5	(342)	10	0,1	64,4

Nur wenig niedrigere Werte fanden Goodwin und Haskell[313]) bei 18° in sehr verdünnten Salzsäuren:

n	λ	n	λ
0,00025	377,6	0,01	369,3
0,0005	377,0	0,02	365,5
0,001	375,9	0,03	362,5
0,002	375,3	0,05	358,4
0,005	372,6	0,1	351,4

Bei 25° fand Ostwald[302]):

für v =	2	4	8	16	32	64	128	256
λ =	353	366	378	386	393	399	401	403

Etwas höher sind die λ-Werte, die Green[301]) für nahe die gleiche Temperatur, 24,90°, nach Messungen von sich und Masson zusammenstellt:

n =	0,001	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1	0,25	0,5
λ =	420	409	406	402	397	391	378	362

n =	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
λ =	331	284	238	200	168	141	118	99,3	83,8	70,9	60,1	51,9

Bray und Hunt[302a]) bestimmten bei 25° folgende Werte:

n =	0	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
λ =	424	418,6	415,3	411,6	406,7	398,4	390,4	380,2

Sie maßen auch die Leitfähigkeiten gemischter Lösungen von HCl und NaCl und prüften an den Ergebnissen kritisch die übliche Methode der Berechnung des Dissoziationsgrades derartig gemischter Lösungen.

Bei 0° ist die Leitfähigkeit von Jones[300]) und seinen Schülern mehrfach gemessen worden; die letzte dieser, untereinander z. T. erheblich abweichenden Messungsreihen ergab[303]) (auf rez. Ohm umgerechnet):

n =	0,025	0,05	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0
λ =	250	249	244	226	214	194	180

Über ein sehr großes Temperaturbereich, nämlich bis zu 306°, erstrecken sich die Messungen von Noyes und seinen Mitarbeitern[304]), aus denen die folgende, auf runde Konzentrationen berechnete Tabelle zusammengestellt ist:

n	λ bei					
	18°	100°	156°	218°	260°	306°
0	379	850	1085	1265	1380	1424
0,0005	375,2	835	1064	1241	—	—
0,002	373,6	826	1048	1217	1332	1337
0,01	368,1	807	1016	1168	1226	1162
0,08	353,0	762	946	1044	1046	862
0,1	350,6	754	929	1006	—	—

Aus diesen Werten geht bereits hervor, daß der relative Anstieg der Leitfähigkeit mit der Temperatur bei höheren Temperaturen geringer ist, als innerhalb der gewöhnlich angewandten Beobachtungstemperaturen. Innerhalb dieses letzteren Intervalles sind die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit wiederholt teils aus den Leitfähigkeitsmessungen berechnet, teils auch unmittelbar bestimmt worden. Gewöhnlich werden diese Koeffizienten α durch die relative Zunahme $\frac{1}{\varkappa}\frac{\delta\varkappa}{\delta t}$ ausgedrückt, wobei aber der Bezugswert von $\varkappa$ nicht immer bei derselben Temperatur gewählt wird.

Kohlrausch[305]) beobachtete den mittleren Temperaturkoeffizienten zwischen 18° und 26° $\alpha_{22} = \frac{1}{\varkappa_{18}} \frac{\varkappa_{26} - \varkappa_{18}}{8}$ für eine HCl-Lösung von n = 0,01 zu 0,0159.

Arrhenius[306]) berechnete $\alpha_{35} = \frac{1}{\varkappa_{18}} \frac{\varkappa_{52} - \varkappa_{18}}{34}$

für n =	0,001	0,01	0,1	0,5
$\alpha_{35} \cdot 10^4$ =	163	158	153	152

Krannhals[307]) fand $\alpha_{58,7} = \frac{1}{\varkappa_{18}} \frac{\varkappa_{99,4} - \varkappa_{18}}{81,4}$

für v =	64	16	4	1
$\alpha_{58,7} \cdot 10^4$ =	135	133	133	135

Schaller[308]) beobachtete für $\alpha_{\frac{(25+t)}{2}} = \frac{1}{\varkappa_{25}} \frac{\varkappa_t - \varkappa_{25}}{t - 25}$ bei v = 1024:

$^1/_2(25 + t)$	$\alpha_{\frac{25+t}{2}} \cdot 10^4$
32,5°	141,0
37,5	139,2
42,5	135,4
47,5	132,0
52,5	128,3
57,5	125,0
62,0	123,2

Von anderen Forschern wurde die Temperaturzunahme der Leitfähigkeit durch quadratische Interpolationsformeln ausgedrückt. So berechnete Déguisne[309]) nach $\varkappa_t = \varkappa_{18} [1 + c(t - 18) + c'(t - 18)^2]$ die Konstanten c und c' zwischen 2 und 34° für

n	$c \cdot 10^4$	$c' \cdot 10^6$
0,0001	166,0	+ 9,2
0,001	164,2	— 15,5
0,01	164,1	— 17,3

Wörmann[310]) fand in guter Übereinstimmung damit, jedoch auf $\varkappa_0$ bezogen, nach $\varkappa_t = \varkappa_0 (1 + ct + c' \cdot t^2)$ aus Messungen bei 0°, 18° und 32°:

n	$c \cdot 10^4$	$c' \cdot 10^6$
0,1	240,0	— 23,4
0,25	237,9	— 23,4
0,5	236,9	— 27,6
1,0	233,0	— 24,1

Das Verhältnis der Leitfähigkeiten bei 25° und 18° fanden Bray und Hunt[302a]) für 0,05 n HCl zu 1,1136.

Den Einfluß des Druckes auf die Leitfähigkeit von Salzsäure untersuchten Tammann und Bogojawlensky[311]), und zwar bei 0° und für sehr verdünnte Säuren. Sie fanden für die prozentische Abnahme q des Widerstandes (= prozentische Zunahme der Leitfähigkeit) bei dem Druck von p Atm. gegenüber den Werten bei 1 Atm.:

p Atm.	q für v = 500	q für v = 1000
100	2,11	1,94
200	4,00	3,87
300	5,86	5,72
400	7,56	6,74
500	9,46	9,33

Bei noch verdünnteren Lösungen wurde q noch erheblich größer gefunden, doch scheint dabei die Beeinflussung des Lösungsmittels, vielleicht infolge von Verunreinigungen (CO_2) mitzusprechen.

Etwas andere Werte für den Druckeinfluß fand Fanjung[312]) bei 18°. In der folgenden Zusammenstellung bedeutet q wieder die prozentische Abnahme des Widerstandes und q_1 dieselbe Größe nach Abzug der durch die Volumverminderung bedingten Korrektion:

v	p Atm.	q	q_1
1	138	1,62	1,01
	260	2,77	1,60
4	138	1,73	1,10
	260	3,23	2,04
16	138	2,28	1,65
	260	4,01	2,81
64	138	1,94	1,31
	260	3,40	2,20
256	138	1,79	1,16
	260	3,18	1,98
1024	138	1,61	0,98
	260	2,98	1,78

Zur Kennzeichnung des Verhaltens bei der Stromleitung gehört außer der Leitfähigkeit noch die Überführungszahl, das Verhältnis der Beweglichkeiten von Anion und Kation. Die Überführungszahl des Cl' in Salzsäure ist nach dem Vorgange von Hittorf[319]) häufig bestimmt[320–328]) worden.

Als genaueste Messungen dürfen wohl die von H. Jahn und seinen Schülern[317, 318, 321, 325]), von Noyes und seinen Mitarbeitern[323, 324]), sowie von Riesenfeld und Reinhold[328]) gelten. Nach Noyes beträgt bei 20° n_{Cl} für die angegebenen Normalitäten m:

m	n_{Cl}
0,0021	0,1711
0,0056	0,1671
0,017	0,1675
0,051	0,1660

Die Jahnschen Werte fügen sich in diese Reihe gut ein.

Für etwas höhere Konzentrationen folgt aus den Messungen von Riesenfeld bei 18°:

m	n_{Cl}
0,104	0,161
0,452	0,155
0,977	0,155

Bei noch höheren Konzentrationen steigt n_{Cl} nach den Messungen von Hittorf wieder an, und zwar sehr erheblich, so daß bei etwa 10-normaler Salzsäure der Wert von etwa 0,32 erreicht wird. Besonders wichtig aber ist es, daß nach den oben angeführten Messungen an hochverdünnter Salzsäure in 0,002-normaler Salzsäure die Überführungszahl des Chlorions noch um einige Prozent höher ist, als in den etwas konzentrierteren Säuren, so daß sich für die Konzentration 0 etwa der Wert 0,172 extrapoliert, der auch mit dem Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung, wie es aus den Leitfähigkeitsmessungen folgt, übereinstimmt. Dadurch ist ein früher beobachteter Widerspruch aufgeklärt, und man muß mit Noyes annehmen, daß die Beweglichkeit des H·-Ions in sehr verdünnten Lösungen um einige Prozent niedriger ist, als in etwas weniger verdünnten.

Mit steigender Temperatur pflegen sich die Beweglichkeiten aller Ionen einander zu nähern, also die Überführungszahlen dem Werte 0,5 zuzustreben. Dementsprechend wurde für HCl ein sehr erheblicher Temperaturkoeffizient der Überführungszahl gefunden. Nach Bein[320]) nimmt n_{Cl} für jeden Grad um 0,0009 zu. In Übereinstimmung hiermit fanden Noyes und Sammet[323])

bei 10°	$n_{Cl} = 0,159$
„ 20°	0,167
„ 30°	0,177

und Joachim und Wolff[325])

bei 0°	$n_{Cl} = 0,154$
„ 18°	0,167
„ 30°	0,183.

Bemerkenswert ist noch, daß die durch unmittelbare Analyse elektrolysierter Salzsäure gefundenen Überführungszahlen auf einem ganz anderen, elektrometrischen Wege bestätigt werden konnten. Mc Intosh[329]) maß nämlich die EMK von Konzentrationsketten zwischen Wasserstoffelektroden in Salzsäuren verschiedener Konzentration, das eine Mal in gewöhnlicher Weise — „mit Überführung" —, das andere Mal unter Zwischenschaltung einer Mittelelektrode aus Hg mit Hg_2Cl_2 bedeckt — „ohne Überführung". Aus dem Unterschied der in beiden Fällen gefundenen EMK-Werte läßt sich die

Überführungszahl berechnen, und Mc Intosh erhielt auf diesem Wege bei 18° für n_{Cl} Werte zwischen 0,155 und 0,163, in vorzüglicher Übereinstimmung mit der unmittelbaren Beobachtung.

Die Berechnung des **Ionisationsgrades** von Salzsäure aus den Leitfähigkeitsmessungen ist noch immer mit erheblicher Unsicherheit behaftet. Zwar kann man die Leitwerte für unendliche Verdünnung λ_0 ziemlich genau extrapolieren, wie dies für die Temperaturen 18° bis 306° von Noyes in der oben (S. 140) angeführten Tabelle geschehen ist. Aber nach den Erfahrungen von Noyes an den Überführungszahlen scheint es nicht berechtigt zu sein, diese λ_0-Werte auch bei endlichen Konzentrationen zur Berechnung von $\gamma = \lambda/\lambda_0$ zu benutzen. Tut man dies dennoch, so erhält man nach Noyes[304]) folgende Tabelle:

n	Prozentische Ionisation von HCl bei					
	18°	100°	156°	218°	260°	306°
0,0005	99,0	98,2	98,0	98,2	—	—
0,002	98,5	97,2	96,5	96,0	96	94
0,01	97,1	95,0	93,6	92,2	89	82
0,08	93,2	89,7	87,2	82,5	76	60
0,1	92,6	88,7	85,6	79,5	—	—

Die Ionisationsgrade würden sich etwas anders (bei 18° mehrere Prozente niedriger) berechnen, wenn man die aus den Überführungsversuchen von Noyes wahrscheinlich gemachte Annahme berücksichtigt, daß H· mit steigender Konzentration eine größere Beweglichkeit hat als bei unendlicher Verdünnung, und dementsprechend statt des wahren λ_0 einen korrigierten Wert zur Berechnung von γ benutzt. Für 0,05 n HCl würde sich dann bei 18° γ nicht mehr zu 0,948, sondern zu 0,900 berechnen; Noyes hält es daher für wahrscheinlich, daß die Dissoziationsgrade von HCl denen von KCl und NaCl sehr nahe gleich sind.

Mit steigender Temperatur nimmt, wie man sieht, der Dissoziationsgrad langsam ab. Die Ionisation muß daher mit einer Wärmeentwicklung verknüpft sein. Die quantitative Berechnung dieser Dissoziationswärme, wie sie Arrhenius[282]) versuchte, ist durch die Unsicherheit der Kenntnis über die Dissoziationsgrade sehr beeinträchtigt.

Für Konzentrationen über 0,1-normal ist eine genaue Berechnung des Dissoziationsgrades aus der Leitfähigkeit auch nicht durchführbar, weil man nicht sicher ist, inwieweit λ/λ_0 noch als Maß für γ gelten kann. Außer der Änderung der Ionenbeweglichkeit durch Wechselwirkung zwischen Ionen und neutralen Molekeln können hier noch Hydratation und Komplexbildung sowie die Änderung der inneren Reibung störend eingreifen. Bei 18° würde in der 0,5 n HCl nach den Messungen von Kohlrausch λ/λ_0 einer Dissoziation von 86 Proz., in der 1 n HCl von 79 Proz. entsprechen.

Dem Massenwirkungsgesetz in der Form des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes $\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)v} = k$ gehorchen die aus der Leitfähigkeit berechneten Dissoziationsgrade der Salzsäure so wenig wie bei anderen starken Elektrolyten. Benutzt man die Leitfähigkeitswerte von Noyes und Kohlrausch bei 18°, so würde sich folgende Reihe von „Dissoziationskonstanten" für die angegebenen Normalitäten berechnen:

n =	0,0005	0,002	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
k =	0,044	0,13	0,33	0,90	1,08	2,7	3,1.

Bei Vornahme der von Noyes vorgeschlagenen Korrektur für λ_0 je nach der Konzentration würden sich die absoluten Werte von k ändern, der Gang aber nicht beseitigt werden. Daß die Abweichung vom Massenwirkungsgesetz nicht allein durch die unsichere Kenntnis der Dissoziationsgrade erklärt werden kann, geht schon daraus hervor, daß auch die aus den Gefrierpunkten in dem Konzentrationsbereich, in dem dies überhaupt angängig ist, berechneten Dissoziationsgrade keine Dissoziationskonstante ergeben. Man erhält aus den Gefrierpunkten:

n =	0,01	0,02	0,05	0,1
k =	0,38	0,43	0,65	1,00.

Die Abweichungen müssen also in der Natur der starken Elektrolyte begründet sein. Nach Jahn[317]) erklären sie sich vermutlich dadurch, daß in diesen an Ionen sehr reichen Lösungen die Wechselwirkung zwischen den Ionen untereinander und zwischen den Ionen und den neutralen Molekeln nicht mehr vernachlässigt werden darf, wie dies bei der Ableitung der einfachen Lösungsgesetze geschieht.

Rein empirische Funktionen, die den Zusammenhang zwischen Konzentration und Dissoziationsgrad wiedergeben, sind für die starken Elektrolyte bekanntlich von Rudolphi[315]) und van't Hoff[316]) aufgestellt worden und führen auch für HCl zu annähernden Konstanten nach den Gleichungen:

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\sqrt{v}} = k_1, \qquad \frac{\gamma^{3/2}}{(1-\gamma)\sqrt{v}} = k_2 .$$

n	k_1	k_2
0,0005	2,2	2,2
0,002	2,9	2,9
0,01	3,2	3,3
0,05	3,9	4,1
0,1	3,7	3,9
0,5	3,8	4,1
1,0	3,1	3,4

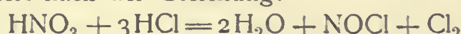
Chemische Eigenschaften der Salzsäure.

Die wäßrige Lösung von Chlorwasserstoff, die Salzsäure, ist eine starke, einbasische Säure. Im reinen Zustand ist die Lösung farblos, die rohe, technische Salzsäure dagegen, die in der Regel etwa 25 Proz. HCl enthält, ist durch Verunreinigung mit Eisen gelb gefärbt. Lösungen, die mehr als 20 Proz. HCl enthalten, rauchen an der Luft (rauchende Salzsäure). Dies rührt daher, daß die HCl-Dämpfe aus den konzentrierten Säuren mit dem Wasserdampf der Luft Lösungen bilden, deren Dampfspannung kleiner als die der starken Säurelösung ist; denn bei etwa 20 Proz. HCl liegt, wie oben gezeigt wurde, ein Minimum der Tension. Eine Säure unter 20 Proz. Gehalt kann mit dem Wasserdampf der Luft nur mehr noch verdünntere Lösungen, d. h. solche bilden, deren Tension größer als die der Ausgangslösung ist, so daß also keine Kondensation und Nebelbildung erfolgt

Als Typus einer starken Säure zeigt Salzsäure alle für H·-Ion kennzeichnenden chemischen Eigenschaften: sie schmeckt sauer, bewirkt Farbumschläge der Indikatoren, katalysiert eine große Zahl von Reaktionen, so die

Verseifung von Estern, die Verzuckerung von Stärke, die Inversion von Rohrzucker usw. Sie neutralisiert — wegen der starken Tendenz zur Vereinigung von $H^{\cdot}$ und OH' zu H_2O — wässerige Lösungen von Basen und löst aus dem gleichen Grunde Oxyde auf, soweit nicht die betreffenden Kationen mit Cl' schwerlösliche Salze bilden, wie $Ag^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$. Alle Metalle, deren Potential negativer als das des Wasserstoffs ist, also alle unedlen Metalle bis zum Zinn, lösen sich in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung auf; wenn mitunter die Reaktion ausbleibt, so sind Erscheinungen der Überspannung (so bei chemisch reinem Zink) oder der Passivität daran schuld. Die Superoxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle lösen sich in Salzsäure unter Bildung von Hydroperoxyd, dagegen die eigentlichen Superoxyde, wie MnO_2 und PbO_2, unter Entwickelung von Chlor. Einige Chloride, wie $SnCl_4$, $PtCl_4$, $AuCl_3$, lösen sich in Salzsäure unter starker Wärmeentwicklung infolge der Bildung von Komplexen $SnCl_6H_2$, $PtCl_6H_2$, $AuCl_4H$. Sulfide, Nitride, Phosphide, Carbide, Boride werden in der Regel von Salzsäure zersetzt.

Ein Gemisch von konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure, das ungefähr 1 Mol HNO_3 auf 3 Mole HCl enthält, heißt Königswasser. Es reagiert nach der Gleichung:



$$HNO_3 + 3\,HCl = 2\,H_2O + NOCl + Cl_2$$

als sehr energisches Oxydationsmittel, das auch Gold und Platin in Lösung bringt.

Chlorwasserstoff in nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Außer in Wasser ist HCl noch in vielen anderen Flüssigkeiten reichlich löslich, so in Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Äthern, Estern, Ameisensäure, Cyanwasserstoff, Schwefeldioxyd, Nitrobenzol, Anilin, Pyridin usw.[341–347, 249]). Bei den letztgenannten Basen wird zweifellos der Chlorwasserstoff chemisch gebunden, aber auch in anderen Fällen ist anzunehmen, daß mindestens ein Teil des gelösten HCl mit dem Lösungsmittel in chemische Bindung tritt. Dies gilt besonders von den sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, Alkoholen und Äthern z. B., in denen vermutlich der Sauerstoff vierwertig fungiert und HCl anlagert. Für die Lösung von HCl in Äthyläther hat Jüttner[346]) an dem Verhalten des Systems HCl-Wasser-Äther gezeigt, daß die Annahme eines Ätherhydrochlorids mit den Tatsachen mindestens nicht in Widerspruch steht. Bei 0^0 enthält die mit HCl von 1 Atm. gesättigte Äthylätherlösung nach Schuncke[249]) 35,6 Proz. HCl, bei 30^0 noch 19,5 Proz. Die Lösungswärme von HCl in verschiedenen Lösungsmitteln wurde von Berthelot[348]) bestimmt, bei Äthylalkohol beträgt sie + 10600 cal für 1 Mol HCl in viel Alkohol.

Über den Molekularzustand des HCl in diesen Lösungen hat man sich durch Gefrierpunktsmessungen und Leitfähigkeitsbestimmungen Aufschluß zu verschaffen gesucht. Dabei wurde in einigen Fällen Assoziation nachgewiesen. So ergab sich die molare Gefrierpunktserniedrigung von flüssiger Ameisensäure durch HCl nur halb so groß als erwartet, was auf Polymerisation zu $(HCl)_2$ in dieser Lösung schließen läßt (Zanninovich-Tessarin[349])). In sorgfältig getrocknetem Nitrobenzol oder Benzol fanden Beckmann und Lockemann[350]) auf kryoskopischem Wege HCl ebenfalls weitgehend polymerisiert, wobei angeblich der Assoziationsgrad mit der Verdünnung zunehmen soll; dagegen ist die elektrische Leitfähigkeit in diesen Lösungen sehr gering. Durch Feuchtigkeit wird die Assoziation herabgesetzt, die Leitfähigkeit erhöht.

Eine nur geringe Leitfähigkeit zeigen auch die Lösungen von HCl in Schwefeldioxyd[351]), Cyanwasserstoff[352]), Acetaldehyd[353]), Aceton[354, 355]), Nitrobenzol[355]), Benzaldehyd und Zimtaldehyd[355]), Anilin und Toluidin[355]), Pyridin[355, 365]), den höheren Alkoholen[356]) und in Äther[356]). In den letzteren Fällen (Anilin und folgende), wo eine Addition von HCl an das Lösungsmittel mindestens wahrscheinlich ist, zeigt sich das molekulare Leitungsvermögen mit zunehmender Verdünnung abnehmend[355, 356]); dies erklärt sich nach Sackur[355]) dadurch, daß die elektrolytische Leitung im wesentlichen von der Verbindung bestritten wird, diese aber mit zunehmender Verdünnung nach dem Massenwirkungsgesetz mehr und mehr zerfällt. Umgekehrt, also normal, ist der Gang der molaren Leitfähigkeit bei den HCl-Lösungen in den niederen Alkoholen, in denen auch die Leitfähigkeit selbst wesentlich höher ist. So fand Kablukoff[356]) bei 25° folgende Werte (v = Liter auf 1 Mol HCl, μ = mol. Leitfähigkeit in Quecksilbereinheiten):

Methylalkohol		Äthylalkohol		Isobutylalkohol	
v	μ	v	μ	v	μ
6,56	101,30	1,17	4,26	1,19	3,18
12,78	108,76	2,37	14,07	2,56	3,27
25,12	116,11	10,46	20,99	23,50	3,41
49,68	120,65	24,88	25,06	50,33	4,08
97,16	124,44	47,52	26,08	136,62	4,24

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten Wildermann[357]) und Schall[358]) (vgl. auch Carrara[359]). Neuerdings wurden für äthylalkoholische Lösungen — bei sorgfältigem Ausschluß von Wasser — höhere Leitwerte gefunden (Goldschmidt und Udby[360]), Lapworth und Partington[361])), nämlich bei 25°:

c	λ (rez. Ohm)		c	λ (rez. Ohm)	
0,1	34,1		0,6341	20,42	
0,05	39,0		0,06408	36,57	
0,025	44,7	(G. u. U.)	0,01282	45,56	(L. u. P.)
0,0125	50,2		0,00583	52,35	
0,00625	55,6		0,001025	57,00	

In weiteren Messungsreihen bestimmte Partington[367]) die Leitfähigkeit der rein alkoholischen Salzsäure auch bei 0° und 18° und fand durch graphische Extrapolation für den Grenzwert λ_∞:

bei 0° 46,50; bei 18° 60,00; bei 25° 66,50.

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit berechnet sich daraus zu 0,0178.

In Ameisensäure ist die Leitfähigkeit von HCl trotz der hohen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels nicht höher als in Alkohol und mit der Verdünnung nur wenig veränderlich (Zanninovich-Tessarin[349])), was mit der durch die Gefrierpunktserniedrigung (s. oben) nachgewiesenen Assoziation zusammenhängen mag.

In wässerig-äthylalkoholischen oder wässerig-methylalkoholischen Lösungen liegt die Leitfähigkeit von HCl im allgemeinen zwischen den für die einzelnen Lösungsmittel gefundenen Werten[362, 363]); doch sind auch Minima beobachtet worden, insofern die Leitfähigkeit der alkoholischen Lösungen durch kleine Wassermengen zunächst erniedrigt wird[359, 364]). In wässerig-äthylalkoholischen Lösungen fand Cohen[365a]) die Erniedrigung der Leitfähigkeit gegenüber der rein wässerigen Lösung dem Alkoholgehalt symbat,

wobei der Proportionalitätsfaktor unabhängig von der Verdünnung betrug (bei 25⁰):

Vol.-Proz. Alkohol	10	20	30	40	50
$\lambda_{Alkohol} : \lambda_{Wasser}$	0,75	0,60	0,48	0,40	0,32.

Trotz dieser scheinbar einfachen Regelmäßigkeit ist es bisher noch nicht gelungen, die Leitwerte von HCl in alkoholischen Lösungen aus Dissoziationsgrad und Ionenbeweglichkeit einfach zu deuten, so daß die zahlreichen Versuche zur Berechnung des Dissoziationsgrades von HCl in nichtwässerigen Lösungen vorläufig noch nicht auf sicheren Füßen stehen. Dies geht auch aus der Betrachtung der Überführungszahlen in nichtwässerigen HCl-Lösungen hervor. Während nach früheren Versuchen von Cattaneo[366]) angenommen wurde, daß das Lösungsmittel auf die Überführungszahl der Salzsäure nur einen sehr geringen Einfluß hat, zeigten Lapworth und Partington[361]) das Gegenteil. Sie bestimmten durch Messung der EMK von Konzentrationsketten zwischen rein alkoholischen Lösungen von HCl mit Kalomel- und Chlorsilberelektroden die Überführungszahl des Cl′ in diesen Lösungen im Mittel zu 0,37 (zwischen 0,32 und 0,41) bei 25⁰, während in wässerigen Lösungen diese Zahl nur 0,17 beträgt. Nahezu die gleiche Zahl, die also das Verhältnis der Beweglichkeiten von Cl′ und H· in Alkohol darstellen würde, läßt sich auch aus den von Carrara[359]) berechneten Ionenbeweglichkeiten ableiten. Lapworth und Partington machen es wahrscheinlich, daß es im wesentlichen nur das H·-Ion ist, dessen Beweglichkeit durch den Wechsel des Lösungsmittels unverhältnismäßig stark beeinflußt wird, während die übrigen Ionenbeweglichkeiten nahezu in unter sich gleichem Verhältnis verändert werden. Durch einen geringen Alkoholgehalt wässeriger Salzsäure wird nach Messungen von Jahn und Joachim[325]) die Überführungszahl nur unbedeutend verändert.

Chlorion.

Chlor hat von allen Elementen nächst dem Fluor die stärkste Tendenz zur Bildung von negativen Anionen (diejenige des Sauerstoffs ist wegen der Unkenntnis über die Konzentration von O″-Ionen in wässerigen Lösungen und wegen der Zweiwertigkeit nicht unmittelbar damit vergleichbar). Das Normalpotential des Chlors, d. h. das Potential, das eine mit Chlorgas von 1 Atm. Druck umspülte unangreifbare Elektrode in einer an Cl′ normalen Lösung gegenüber einer Normalwasserstoffelektrode annimmt, ist dementsprechend hoch. Es berechnet sich am besten aus den Messungen von Erich Müller[368]) über die EMK von Chlorknallgasketten mit Salzsäure als Elektrolyt. Müller fand für die Kette



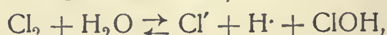
$$(Pt) \mid Cl_2, HCl \mid HCl, H_2 \mid (Pt)$$

mit Salzsäure von den angegebenen Konzentrationen bei 25⁰ die folgenden EMK-Werte:

HCl Mol/lit	EMK
1,0	+ 1,3660 Volt
0,1	+ 1,4849 „
0,01	+ 1,546 „
0,001	+ 1,587 „

Nach Nernsts Formel sollte für zehnfache Verdünnung der Salzsäure, weil sich dabei das Lösungsbestreben sowohl des Chlors wie des Wasser-

stoffs entsprechend vermehrt, die EMK um etwa $2 \times 59 = 118$ Millivolt zunehmen. Dies ist wohl bei der ersten Verdünnung, aber bei den weiteren auch nicht annähernd mehr der Fall. Der Grund dafür liegt in der Hydrolyse des Chlors (vgl. S. 105ff. und 156f.):



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows Cl' + H^{\cdot} + ClOH,$$

wodurch neben den vorhandenen noch erhebliche Mengen von Chlorionen gebildet werden. In der stärksten, 1-normalen Lösung ist jedoch die Hydrolyse durch die vorhandene Salzsäure so weit zurückgedrängt, daß sie ohne merklichen Fehler vernachlässigt werden kann. Nimmt man in dieser Säure mit Müller den Dissoziationsgrad zu 78 Proz. an, so berechnet sich die EMK für eine an $H^{\cdot}$ und Cl' genau 1,0-normale HCl zu

$$1{,}366 + 0{,}118 \log 0{,}78 = 1{,}353 \text{ Volt.}$$

Das Normalpotential für Chlorgas von 1 Atm. Druck beträgt also

$$_0\varepsilon_h = +\mathbf{1{,}35} \text{ Volt.}$$

Mit diesem Werte stimmen auch die Messungen in den verdünnteren Säuren überein, wenn man in ihnen den Betrag der Chlorhydrolyse nach den Untersuchungen von Jakowkin[369]) berücksichtigt, d. h. die dadurch vergrößerte Cl'-Konzentration einsetzt und dem entstehenden Diffusionspotential zwischen den beiden Flüssigkeiten Rechnung trägt.

Für andere Partialdrucke (p Atm.) des Chlorgases und andere Cl'-Konzentrationen beträgt das Chlorpotential

$$\varepsilon_h = + 1{,}353 + 0{,}059 \log \frac{\sqrt{p}}{[Cl']} \text{ Volt.}$$

Der Druck erscheint hierbei nur unter der Quadratwurzel, weil eine Molekel des gasförmigen Chlors zwei Chlorionen bildet.

Rechnet man statt mit dem Partialdruck mit der Konzentration des Chlors in der Lösung, so ist zu berücksichtigen, daß 1 Liter Salzsäure bei Sättigung mit Chlor von Atmosphärendruck bei 25^0 nach den Bestimmungen von Müller etwa 0,06 Mole Cl_2 löst (die Gesamtlöslichkeit von Chlor in Wasser und in sehr verdünnter Salzsäure ist zwar erheblich größer, 0,09 Mol/lit, aber nur wegen der erwähnten Hydrolyse eines Teiles des Chlors). Bezeichnet man das Normalpotential für die fingierte Konzentration von 1 Mol Cl_2 in 1 Liter Lösung mit $_0\varepsilon_h'$, so gilt:

$$1{,}353 = {_0\varepsilon_h'} + 0{,}059 \log \sqrt{0{,}06}$$
$$_0\varepsilon_h' = + 1{,}389 \text{ Volt.}$$

Für andere Konzentrationen von Cl_2 in der Lösung beträgt das Chlorpotential

$$\varepsilon_h = + 1{,}389 + 0{,}059 \log \frac{\sqrt{[Cl_2]}}{[Cl']} \text{ Volt.}$$

Die elektrolytische Beweglichkeit des Cl'-Ions in Wasser beträgt nach Kohlrausch[370]) bei 18^0 $l_{Cl'} = 65{,}5$ rez. Ohm (die absolute Beweglichkeit unter dem Potentialgefälle von 1 Volt auf 1 cm also $l/96540 = 67{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm/sec), mit dem Temperaturkoeffizienten $\alpha_{18} = \left(\frac{1}{l}\frac{dl}{dt}\right)_{18} = 0{,}0216$. Die Beweglichkeit bei verschiedenen Temperaturen hat auf Grund des reichen vorliegenden Beobachtungsmaterials, besonders der Messungen von A. A. Noyes und

seinen Schülern[304]), durch mehrere Extrapolationsverfahren Johnston[371]) neu berechnet. Er findet für $l_{Cl'}$

bei 0°	18°	25°	50°	75°	100°	128°	156°
41,1	65,5	75,5	116	160	207	264	318

Die Beweglichkeit des Chlorions ist von denen des Brom- und Jodions nur wenig verschieden, trotz der verschiedenen Atomgewichte und der verschiedenen Diffusionskoeffizienten der neutralen Molekeln. Dies spricht neben anderen Beobachtungen für die Annahme, daß diese Ionen von einer Wasserhülle umgeben sind, so daß für ihre Beweglichkeit nur die Reibung dieser Hülle an dem ruhenden Wasser in Betracht kommt. Hierzu stimmt es auch, daß Johnston die Ionenbeweglichkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur über ein weites Gebiet als Funktion der Fluidität des Wassers rechnerisch darstellen konnte.

Der verhältnismäßig großen Elektroaffinität des Chlors entspricht im Sinne der Anschauungen von Abegg und Bodländer eine verhältnismäßig große Löslichkeit der Chloride. So sind die Chloride der meisten unedlen Metalle und metallähnlichen Radikale in Wasser leicht lösliche und weitgehend dissoziierte Salze, übrigens sämtlich farblos, soweit nicht das Kation farbige Lösungen bildet. Nur den am schwächsten elektroaffinen, edelsten Metallen vermag das Chlor seine starke Lösungstension nicht aufzuzwingen. Pt^{II}, Au^{I}, Ag, Hg_2^{II} und Cu^{I} entziehen sich der Ionisation größtenteils durch Bildung schwerlöslicher Chloride, Pt^{IV}, Au^{III}, Hg^{II} ebenfalls durch Bildung zwar leichter löslicher, aber nur sehr schwach dissoziierter Chloride. Von den etwas unedleren Metallen bilden einige wie Sb, Bi und andere schwerlösliche basische Chloride, aber auch noch Pb^{II} und Tl^{I} verhältnismäßig schwerlösliche neutrale Salze.

Vergleicht man hiermit die Verhältnisse bei den stärksten Kationenbildnern, die viel seltener schwerlösliche Salze aufweisen, so kann man — soweit ein solcher Schluß erlaubt ist — sagen, daß die Halogene den Alkalimetallen an Elektroaffinität erheblich nachstehen.

Die am schwersten löslichen Chloride, AgCl und Hg_2Cl_2 sind als solche für die Erkennung und Bestimmung von Cl′ die wichtigsten.

Als mittelstarkes Ion zeigt Cl′ keine auffällige Neigung zur Komplexbildung, steht vielmehr in dieser Hinsicht hinter Br′ und J′ zurück. Das zeigt sich z. B. in dem geringeren Bestreben zur Bildung von Polyhaloidionen wie Cl_3' im Vergleich zu J_3', ferner in der geringeren Hydratationsneigung, die sich auch in dem geringeren Kristallwassergehalt der meisten Chloride im Vergleich zu den entsprechenden Bromiden und Jodiden unter gleichen Bedingungen verrät. Immerhin tritt Chlor doch in Verbindung mit schwach positiven Metallen wie den Platinmetallen, Au, Sn, Hg u. a. in außerordentlich zahlreichen Fällen als Bestandteil komplexer Anionen auf: $SnCl_4''$, $SnCl_6''$, $HgCl_4''$, $AuCl_4'$, $PtCl_6''$ usw.

Wie in Wasser, so sind auch in vielen nichtwässerigen Lösungsmitteln, in denen sich HCl oder andere Chloride zu elektrisch leitenden Flüssigkeiten lösen, Chlorionen anzunehmen, desgleichen in geschmolzenen Chloriden. Doch ist in beiden Fällen die Natur der Ionisation noch zu wenig erforscht, um allgemeineres über die Eigenschaften des in diesen Elektrolyten vorkommenden Chlorions auszusagen.

Analytisches. Freies Chlor ist an der grüngelben Farbe und dem erstickenden Geruche zu erkennen. Seine wässerige Lösung, das Chlorwasser,

entwickelt im Lichte Sauerstoff und wirkt in Gegenwart leicht oxydierbarer Stoffe oxydierend (Bleichwirkung des Chlorwassers); Indigolösung wird unter Bildung von Isatin entfärbt. Aus einer Jodkaliumlösung scheidet Chlorwasser wegen der größeren Ionisierungstendenz von Cl Jod ab, das von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff mit rotvioletter Farbe aufgenommen wird, die nach Zusatz von größeren Mengen Chlorwasser infolge der Oxydation des Jods zu farbloser Jodsäure wieder verschwindet. Das abgeschiedene Jod kann auch an der nach Zusatz von Stärkelösung auftretenden Blaufärbung erkannt werden. Schüttelt man Chlorwasser mit Quecksilber, so entsteht Quecksilberchlorür.

Nachweis von Chlor in Chloriden: 1. Manche Chloride geben beim Erhitzen für sich oder bei Gegenwart von Sauerstoff freies Chlor ab, z. B. $2AuCl_3 \rightarrow 2Au + 3Cl_2$; $2FeCl_3 + 3O \rightarrow Fe_2O_3 + 3Cl_2$.

2. Durch Erhitzen trockener Chloride mit festem Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure entstehen braune Dämpfe, die sich zu der braunen Flüssigkeit CrO_2Cl_2 verdichten, die in Wasser oder Alkalien die Chromsäurereaktionen zeigt (Unterschied von Brom- und Jodverbindungen, die keine Chromylverbindungen geben).

3. Chloride, die in wässeriger Lösung Chlorion liefern, können durch die Reaktionen des Chlorions erkannt werden; am charakteristischsten ist die Bildung des käsigen Niederschlags von AgCl in neutraler oder salpetersaurer Lösung mittels $Ag^{\cdot}$ ($AgNO_3$). AgCl ist in HNO_3 unlöslich, in NH_3, KCN und $Na_2S_2O_3$ infolge von Komplexbildung löslich. Am Lichte färbt es sich violett.

4. Aus in Wasser unlöslichen Chloriden kann durch doppelten Umsatz mit anderen Salzen auf nassem Wege oder im Schmelzfluß, z. B. durch Na_2CO_3, das Chlor in Cl' übergeführt werden, oder es kann durch unedle Metalle wie Zink das Chlor der Verbindung entzogen werden, z. B. $Zn + 2AgCl \rightarrow ZnCl_2 + 2Ag$.

5. Mittels konzentrierter (heißer) Schwefelsäure kann aus allen Chloriden farbloser Chlorwasserstoff entwickelt werden, der u. a. am Geruch, an der Nebelbildung an feucher Luft und den Ammoniumchloridnebeln bei Gegenwart von NH_3 erkannt wird, in Wasser die Chlorionreaktionen zeigt oder durch Oxydation in freies Chlor übergeführt werden kann.

6. Aus Nichtelektrolyten wie PCl_3, PCl_5, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, $SiCl_4$ kann durch Hydrolyse das Cl in HCl übergeführt werden, aus CCl_4 und vielen organischen Chloriden kann man a) nach Carius mit rauchender HNO_3 im zugeschmolzenen Rohr bei Gegenwart von $AgNO_3$ Chlorsilber oder b) durch Erhitzen mit Kalk $CaCl_2$ oder c) durch Erhitzen mit Natrium oder Magnesium NaCl oder $MgCl_2$ erhalten.

Zur quantitativen Bestimmung von freiem Chlor läßt man dieses auf wässerige KJ-Lösung einwirken und bestimmt die Menge des in Freiheit gesetzten Jods nach einem der bekannten maßanalytischen Verfahren. Für die Bestimmung von Chlorion kommt fast ausschließlich das klassische Verfahren der Fällung als AgCl in Betracht. Das Chlorsilber eignet sich hierfür durch seine Schwerlöslichkeit und Hitzebeständigkeit, jedoch in beiden Beziehungen nur bis zu einem gewissen Grade, worauf bei Präzisionsbestimmungen Rücksicht zu nehmen ist. Die Löslichkeit beträgt in reinem Wasser etwa 10^{-5} Mol, d. i. rund 1,5 mg, in 1 Liter; die Berücksichtigung der in den Filtraten und Waschwässern gelösten Mengen kann in eleganter Weise durch das von Th. W. Richards angegebene nephelometrische Verfahren erfolgen

(vgl. dieses Handbuch II, 1, S. 198). Eine Zersetzung des Chlorsilbers beim Schmelzen verhinderte Richards durch Erhitzen in einem Gemenge von Chlor- und Chlorwasserstoffgas. Auch zur maßanalytischen Bestimmung des Chlorions kann die Fällung von Chlorsilber in verschiedener Weise benutzt werden. Die bekanntesten Verfahren dieser Art sind dasjenige von Volhard, bei dem das Cl' mit einer gemessenen Menge von $Ag^{\cdot}$ gefällt und der Überschuß von $Ag^{\cdot}$ mit SCN' unter Anwendung von $Fe^{\cdots}$ als Indikator zurücktitriert wird (eine wichtige Verbesserung dieser Methode siehe bei Rothmund und Burgstaller[372b]), und das von Mohr, bei dem Cl' mit $Ag^{\cdot}$ unter Anwendung von CrO_4'' als Indikator unmittelbar titriert wird; das letztere Verfahren ist nur in neutraler Lösung anwendbar, weil das Ag_2CrO_4 in saurer Lösung nicht rechtzeitig ausfällt.

Die elektrolytische Bestimmung von Cl' an Silberanoden ist von Gooch und Read[372]) fehlerhaft, von Goldbaum und Smith[372a]) aber brauchbar befunden worden.

Die Trennung des Chlors von Brom und Jod wird im Abschnitt „Jod" dieses Bandes besprochen.

Chlorsauerstoffverbindungen.

Von Chlorsauerstoffverbindungen sind bekannt

Cl_2O Chlormonoxyd,
ClO_2 Chlordioxyd
und Cl_2O_7 Chlorheptoxyd.

Die Existenz von Cl_2O_3 und Cl_2O_5 ist behauptet worden, aber nicht erwiesen (siehe unten).

Von Chlorsauerstoffwasserstoffverbindungen sind bekann

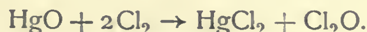
$HClO$ unterchlorige Säure (Hypochlorite
$HClO_2$ chlorige Säure (Chlorite),
$HClO_3$ Chlorsäure (Chlorate),
$HClO_4$ Überchlorsäure (Perchlorate).

Alle Chlorsauerstoffverbindungen sind endotherme Verbindungen; sie entstehen niemals durch direkte Vereinigung von Chlor und Sauerstoff, sondern nur durch sogenannte gekoppelte Reaktionen unter Energieabsorption. Demgemäß sind alle diese Stoffe mehr oder minder explosiv und stellen unter gewöhnlichen Verhältnissen Zwangszustände, Ungleichgewichte vor.

Chlormonoxyd, Cl_2O,

das Anhydrid der unterchlorigen Säure, wurde 1834 von Balard entdeckt[373]).

Darstellung. Trockenes, reines Chlor wird bei 0° über trockenes, reines HgO geleitet:



$$HgO + 2Cl_2 \rightarrow HgCl_2 + Cl_2O.$$

Man verwendet am besten gefälltes HgO, das man bei 300—400° getrocknet hat[374]). Grob kristallisiertes, rotes HgO wirkt zu langsam, gelbes durch Fällung hergestelltes und bei tiefer Temperatur getrocknetes HgO wegen seiner feinen Verteilung zu heftig[375]).

Das entweichende Gas kann man durch eine Kältemischung kondensieren oder über Quecksilber auffangen oder durch Luftverdrängung in Flaschen sammeln.

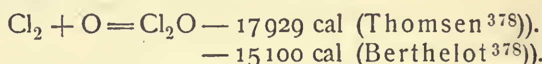
Da Cl_2O leicht in seine beiden Komponenten zerfällt (vgl. unten), HgO aber bei gewöhnlicher Temperatur nur einen überaus kleinen O_2-Druck besitzt, wird die Cl_2O-Bildung nach obiger Gleichung nur durch die freie Energie ermöglicht, die infolge der gleichzeitig erfolgenden Bildung von $HgCl_2$ verfügbar wird.

Physikalische Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Cl_2O ein gelbbraunes Gas von unangenehmem Geruch, das die Augen und die Schleimhäute stark reizt. Seine Dichte wurde von Garzarolli-Thurnlach und Schacherl[376]) zu 3,0025 bei 22° und 728 mm, 3,0072 bei 16° und 726 mm Druck, bezogen auf Luft, gefunden. Die theoretische Dichte ist 2,994. Dem Chlormonoxyd kommt also die einfache Molekularformel Cl_2O zu.

Cl_2O zeigt bei einer Schichtdicke von 1 m ein Absorptionsspektrum ähnlich dem des ClO_2, nämlich Absorptionsstreifen im Blau und Violett (Gernez[377])).

Flüssiges Cl_2O ist nach Pelouze blutrot, nach Garzarolli dunkelbraun. Der Siedepunkt wurde zu 5° bei 738 mm gefunden[376]).

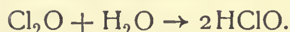
Thermochemie. Stabilität. Die Bildungswärme des gasförmigen Chlormonoxyds aus seinen Elementen ist:



$$Cl_2 + O = Cl_2O - 17929 \text{ cal (Thomsen[378])).}$$
$$- 15100 \text{ cal (Berthelot[378])).}$$

Die hohe negative Bildungswärme dieser Verbindung läßt ihre Instabilität voraussehen. Gay-Lussac fand, daß sich Cl_2O bei Temperaturerhöhung, leicht unter Explosion zersetzt, ebenso durch den elektrischen Funken und durch Licht. Garzarolli dagegen beobachtete, daß selbst bei einer Exposition von 15 Minuten im direkten Sonnenlicht nur unbedeutende Zersetzung eintritt. Nach Pelouze ist flüssiges Cl_2O noch instabiler und zersetzt sich schon bei Erschütterung oder beim Umgießen. Garzarolli konnte es jedoch ohne Explosion verdampfen; er führt die Explosivität auf Gegenwart geringer Spuren organischer Substanz zurück.

Löslichkeit. Chlormonoxyd löst sich leicht in Wasser und geht dabei langsam in unterchlorige Säure über nach



$$Cl_2O + H_2O \rightarrow 2\,HClO.$$

Bei 0° löst Wasser das 200fache Volum Cl_2O, d. i. etwa $^3/_4$ seines Gewichtes. Die Lösung ist dann orangegelb; während nach Pelouze verdünntere Lösungen nur wenig gefärbt sind, sollen nach Garzarolli schon wenige Blasen das Wasser goldgelb färben.

Die Lösungswärme von 1 Mol Cl_2O in viel Wasser beträgt + 9400 cal (Thomsen). Die Bildungswärme von Cl_2O im gelösten Zustand ist also — 8500 cal (Thomsen), — 5800 cal (Berthelot).

Chemische Eigenschaften. Gasförmiges Chormonoxyd reagiert heftig mit oxydablen Substanzen. Metalle werden in Oxyde und Chloride oder in Oxychloride verwandelt. Auf Hg wirkt Cl_2O nur langsam ein. Aus Metalloxyden entstehen entweder Hypochlorite oder Superoxyde; Ag_2O wird in AgCl und O_2 übergeführt. Mit Wasserstoff, fein verteilter Kohle, P, As, Sb in Pulverform, S, Se tritt Entflammung und Explosion ein. Mit Brom gibt es BrCl und $HBrO_3$ (Balard), mit Jod JCl und HJO_3. Chlorwasserstoff reagiert nach:



$$Cl_2O + 2\,HCl \rightarrow H_2O + 2\,Cl_2.$$

Mit CS_4, NH_3, PH_3, H_2S tritt Entflammung und Explosion ein. Beim Einleiten in eine Lösung von Schwefel in S_2Cl_2 erhält man Thionylchlorid $SOCl_2$ (Wurtz[380]).

Organische Stoffe werden heftig oxydiert — Filtrierpapier bewirkt Explosion —, können aber auch regelmäßige Reaktionen eingehen; so liefert Benzol bei 0° in der Dunkelheit die zwei Hexachloride $C_6H_6Cl_6$ neben anderen Oxydationsprodukten (Scholl und Nörr[379]).

Flüssiges Chlormonoxyd reagiert unter Flammenerscheinung mit K, fein verteiltem Sb, P und As (Pelouze). Schwefel gibt unter Flammenerscheinung SO_2 und Chlorschwefel (V. Meyer).

Mit SO_3 soll Cl_2O eine unbeständige, rote, kristallisierte Verbindung geben, ein gemischtes Anhydrid von HClO und H_2SO_4. Mit flüssigem SO_2 erhält man unter Chlorentwicklung eine rote Flüssigkeit, die dieselbe Verbindung enthalten soll (Schützenberger[381]). $CaCl_2$ entwickelt mit Cl_2O Chlor und gibt ein Gemenge von Calciumchlorid und -hypochlorit[376]).

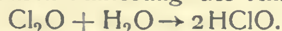
Unterchlorige Säure, HClO, Mol.-Gew. = 52,47.

Berthollet[382]) erhielt im Jahre 1785 durch Einleiten von Chlor in Pottaschelösung Lösungen von Kaliumhypochlorit. Er stellte diese auch im großen zu Bleichzwecken in Javelle dar (Eau de Javelle). Durch Watt kam Berthollets Erfindung nach England, wo sie in Glasgow von Mac Gregor industriell verwertet wurde.

Nur wenig später wurde die technische Darstellung von Bleichkalk in Lancashire eingeführt. Trotz der Wichtigkeit der Bleichflüssigkeiten wurde ihre Zusammensetzung erst 1834 von Balard[373]) erkannt, der das Chlormonoxyd isolierte und die freie unterchlorige Säure in wässeriger Lösung durch Behandlung von HgO mit Chlor darstellte.

Verwendung. Die unterchlorige Säure und ihre Salze, die Hypochlorite, werden in der Technik in ausgedehntem Maße wegen ihrer Oxydationskraft als Bleichmittel verwendet, und zwar in der Wäscherei, Färberei und der Papier- und Zellstoffabrikation. Man stellt die Bleichflüssigkeiten sowohl auf elektrischem als auch auf chemischem Wege dar. Beim elektrolytischen Prozeß (siehe weiter unten) gewinnt man NaOCl und KOCl-Lösungen, bei der „chemischen" Bleiche Chlorkalk (Calciumhypochlorit) durch Einwirkung von Chlor auf gelöschten Kalk. Der Unterschied in der Wirkung beider besteht darin, daß die bei der Bleiche aus der organischen Substanz erzeugte Kohlensäure aus dem Chlorkalk das schwerlösliche $CaCO_3$ ausfällt und das Gewebe inkrustiert, während dies bei den Na- und K-Verbindungen nicht der Fall ist. Die Folge dieser Inkrustation ist, daß erstens ein gleichmäßiges Vordringen der HClO verhindert ist, zweitens aber die jeweils freiliegenden Stellen allzu stark von HClO angegriffen werden (vgl. auch S. 163f., Mechanismus der Bleiche). Diesen Übelstand sucht man durch Umsetzung des Chlorkalks mit Alkalicarbonat zu beheben.

Darstellung. Die unterchlorige Säure ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Diese entsteht durch Auflösung des Anhydrids, Cl_2O, in Wasser:



$$Cl_2O + H_2O \rightarrow 2\,HClO.$$

Die gebräuchlichen Darstellungsweisen der unterchlorigen Säure oder ihrer Salze laufen zumeist auf die hydrolytische Umsetzung des Chlors mit Wasser hinaus:



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HClO.$$

Durch Einleiten von Chlor in Wasser erhält man also — auch bei Ausschluß des Lichtes (Jakowkin[369]) — stets Lösungen, die neben Chlor und Salzsäure unterchlorige Säure enthalten. Wie S. 156f. näher ausgeführt wird, bleibt die Reaktion bei einem Gleichgewichtszustande stehen, der mit der Temperatur und Konzentration der Reaktionsteilnehmer variiert und dem Massenwirkungsgesetz gehorcht. Die Ausbeute an HClO wird daher vergrößert, wenn für Wegfangung der H·- und Cl′-Ionen gesorgt wird.

Man läßt daher zweckmäßig Chlor auf Wasser einwirken, in dem ein schwerlösliches Metalloxyd, -hydroxyd oder -carbonat suspendiert ist, das durch HCl in ein schwerlösliches Chlorid umgewandelt werden kann. Diesen Bedingungen genügt z. B. das Quecksilberoxyd, das bei dem Verfahren von Balard[373]) Anwendung findet.

Man suspendiert rotes oder gelbes Mercurioxyd (das letztere durch Fällung und Trocknen bei 300^0 hergestellt) in Chlorwasser und läßt die Mischung unter öfterem Umschütteln eine Viertelstunde im Dunkeln stehen. Es bildet sich unlösliches braunes Quecksilberoxychlorid Hg_2OCl_2 und freie HClO neben wenig $HgCl_2$ [396]). Man dekantiert, um das überschüssige Oxyd zu entfernen. Die Lösung enthält dann HClO und $HgCl_2$. Durch Destillation von einem Viertel der Flüssigkeit kann man im Destillat eine wässerige Lösung von reiner HClO erhalten (Henry[382a])).

Chloridfreie Lösungen der unterchlorigen Säure werden unmittelbar erhalten, wenn man nach Stas[383]) das Quecksilberoxyd durch Silbercarbonat ersetzt:



$$Ag_2CO_3 + 2\,Cl_2 + H_2O \rightarrow 2\,AgCl + 2\,HClO + CO_2.$$

Auch die Hydroxyde des Zinks und Kupfers (Martens[384])) sowie Calciumcarbonat (Williamson[385]), Kolbe[386])) können an Stelle des Quecksilberoxyds Verwendung finden, machen aber natürlich eine nachfolgende Destillation zur Reindarstellung der Säure nicht entbehrlich. Das gleiche gilt, wenn man nach Williamson[385]) sekundäres Natriumphosphat zur Wegfangung der H·-Ionen benutzt.

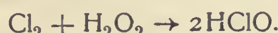
Aus ihren Salzen, den Hypochloriten, gewinnt man die unterchlorige Säure entweder durch Einwirkung freier Säuren oder hydrolytisch gespaltener, sauer reagierender Salze. Chlorkalk wird vorsichtig unter stetem Umschwenken mit nur so viel 5 proz. HNO_3 versetzt, daß nicht die volle Hälfte des Ca in $Ca(NO_3)_2$ umgewandelt wird. Bei Zusatz von mehr HNO_3 würde aus dem $CaCl_2$ des Chlorkalks HCl freiwerden und diese mit HClO Chlor geben (Gay-Lussac, Schorlemmer, Kopfer[387])).

Kohlensäure macht aus kalten Hypochloritlösungen HClO frei, so daß diese an der Luft den Geruch der HClO zeigen; auch Natriumhydrocarbonat setzt unterchlorige Säure aus Chlorkalk unter gleichzeitiger Bildüng von Calciumcarbonat in Freiheit (Austen[388])).

Auch durch Destillation von Chlorkalk oder Alkalihypochloriten mit den Sulfaten des Mg, Zn, Al und anderer Metalle, die schwache Basen bilden, kann man HClO erhalten. Es bilden sich $CaSO_4$ und die Hypochlorite der Schwermetalle, die indes so stark hydrolysiert sind, daß sie die unterchlorige Säure bei der Destillation entweichen lassen (Balard, Kolbe).

Anschließend seien noch einige andere Bildungsweisen von HClO erwähnt. Wenn man mit HCl beladene Luft durch schwefelsaure $KMnO_4$-Lösung leitet, wird die Salzsäure zu HClO oxydiert (Odling[389])).

Nach Fairley[390]) liefert H_2O_2 mit Chlorwasser unterchlorige Säure nach der Gleichung:



$$Cl_2 + H_2O_2 \rightarrow 2HClO.$$

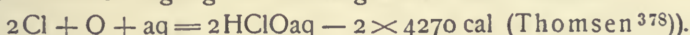
Physikalische und chemische Eigenschaften. Konzentrierte Lösungen der unterchlorigen Säure sind orangegelb gefärbt, was vielleicht auf eine kleine Menge Chlormonoxyds zurückzuführen ist. Die Säure hat den bekannten unangenehmen Geruch des Chlorkalks.

Ihr Molekulargewicht in wässeriger Lösung ist nach kryoskopischen Messungen von Jakowkin[369]) normal:

Mol HClO in 1000 g H_2O	Δ	Mol. Depression
0,2457	0,46°	1,87°
0,4633	0,87°	1,88°

Bildungswärme: $Cl + O + H = HClOaq + 31650$ cal (Berthelot[378])),
$+ 29930$ cal (Thomsen[378])),

und unter Berücksichtigung der Bildungswärme des Wassers



$$2Cl + O + aq = 2HClOaq - 2 \times 4270 \text{ cal}$$ (Thomsen[378])).

Die elektrolytische Dissoziation der unterchlorigen Säure ist sehr gering, sie ist eine sehr schwache Säure. Dies zeigen z. B. die folgenden, von Jakowkin[369]) gemessenen Molekularleitfähigkeiten bei den Verdünnungen v l auf 1 Mol:

v	Temp.	Δ
1,805	0,6°	0,24
3,579	0,4°	0,41
7,246	0,4°	0,63
14,49	0,7°	0,775

Die Konstante der elektrolytischen Dissoziation ermittelte Sand[391]) zu

$$\frac{[H^{\cdot}][ClO']}{[HClO]} = 3{,}7 \cdot 10^{-8} \text{ bei } 17^0.$$

Danach ist also die unterchlorige Säure noch etwa zehnmal so schwach als die Kohlensäure in ihrer ersten Dissoziationsstufe ($3 \cdot 10^{-7}$). Sand berechnete die HClO-Konstante, einem Vorschlage Nernsts folgend, nach dem Prinzip der Verteilung einer unzureichenden Menge Alkali zwischen zwei Säuren aus dem CO_2-Absorptionsvermögen von NaClO-Lösungen, also durch Vergleich der unterchlorigen Säure mit der Kohlensäure. NaClO-Lösungen wurden mit CO_2 gesättigt; der Überschuß des Absorptionsvermögens gegenüber reinem Wasser unter den gleichen Bedingungen wurde als HCO_3'-Bildung in Rechnung gestellt; eine äquivalente Menge HClO mußte gleichzeitig in Freiheit gesetzt sein (vgl. Tab. S. 156).

Im Gleichgewicht muß, wie leicht ersichtlich, gelten

$$\frac{[ClO']}{[HCO_3']} \cdot \frac{[CO_2]}{[HClO]} = \frac{k_{HClO}}{k_{CO_2}}.$$

Unter Einführung des Wertes $3 \cdot 10^{-7}$ für k_{CO_2} (Walker und Cormack[392])) wurden die in der Tabelle angeführten Konstantenwerte berechnet. Foerster und Müller[393]) haben den Wert der Konstante schätzungsweise etwas höher, nämlich zu $5{,}7 \cdot 10^{-8}$ angegeben.

Die Neutralisationswärme der unterchlorigen Säure bei der Neutralisation mit Natronlauge fand Berthelot[378]) zu 9600 cal, Thomsen[378])

zu 9980 cal. Durch Vergleich mit den Neutralisationswärmen starker Säuren ergibt sich danach für die unterchlorige Säure eine Dissoziationswärme von —3900 cal (im Mittel).

Verdrängung von unterchloriger Säure durch CO_2 in Natriumhypochloritlösungen nach Sand[391]). Temperatur 17^0.

NaClO Mol/l im Anfang	CO_2 Mol/l absorbiert	$[CO_2]$ Mol/l in reinem Wasser	$[HCO_3']$ Mol/l	$[ClO']$ Mol/l	$[HClO]$ Mol/l	k_{HClO}
0,1397	0,1466	0,0406	0,106	0,0337	0,106	$3,7 \cdot 10^{-8}$
0,102	0,1223	0,0414	0,0809	0,0211	0,0809	$4,0 \cdot 10^{-8}$
0,102	0,1260	0,0414	0,0846	0,0174	0,0846	$3,9 \cdot 10^{-8}$
0,1602	0,1615	0,0414	0,1201	0,0401	0,1201	$3,5 \cdot 10^{-8}$
0,1376	0,1483	0,0414	0,1069	0,0307	0,1069	$3,4 \cdot 10^{-8}$
0,1337	0,1428	0,0414	0,1014	0,0323	0,1014	$3,9 \cdot 10^{-8}$
0,1397	0,1495	0,0421	0,1074	0,0323	0,1074	$3,6 \cdot 10^{-8}$

Hydrolysengleichgewicht des Chlors. Unterchlorige Säure wird in wässeriger Lösung durch Salzsäure zum Teil in freies Chlor übergeführt; es ist dies die inverse Reaktion zum Vorgang der Chlorhydrolyse:



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + H^{\cdot} + Cl'.$$

Die Reaktion ist reversibel und macht bei meßbaren Gleichgewichtszuständen halt, die dem Massenwirkungsgesetz folgen (Jakowkin[369])). Durch Leitfähigkeitsmessungen und Verteilungsversuche ermittelte Jakowkin den im Gleichgewichte hydrolysierten Anteil des Chlors (vgl. S. 106) und berechnete daraus die Konstante des Gleichgewichts (Jakowkin wählt die Kubikwurzel der eigentlichen Gleichgewichtskonstante)

$$k = \sqrt[3]{\frac{[H^{\cdot}]\,[Cl']\,[HClO]}{[Cl_2]}}$$

für verschiedene Versuchstemperaturen. So ergaben z. B. Verteilungsversuche für Chlor zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff bei 0^0:

Millimol Gesamtchlor in 1 l Wasser	$[Cl_2]_{CCl_4}$ Millimol/l	$[Cl_2]_{H_2O}$ Millimol/l	Hydrolysengrad	$k \cdot 10^2$ *)
17,87	148,7	7,435	0,584	5,35
12,49	78,37	3,9185	0,686	5,43
8,618	38,44	1,922	0,777	5,38
6,017	17,47	0,8735	0,855	5,38
5,034	11,34	0,5670	0,887	5,41
3,713	5,243	0,2621	0,929	5,38
			Mittel	5,39

*) Konzentrationseinheit: Mol/l.

Die hydrolytische Spaltung nimmt mit steigender Temperatur zu, wie die folgende Tabelle lehrt, in der die Konstante k und ihre dritte Potenz (die eigentliche Gleichgewichtskonstante) für mehrere Temperaturen angeführt sind.

Temp.	0^0	15^0	25^0	$39,1^0$	$53,6^0$	$67,6^0$	$83,4^0$
$k \cdot 10^2$	5,39	6,81	7,65	8,80	9,66	10,12	10,30
$k^3 \cdot 10^6$	155,6	316	448	686	901,5	1036	1093
Q	—7,2	6,0	5,6	3,8	1,8	0,8 Cal.	

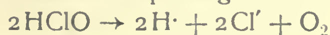
Aus dem Temperaturgang von k^3 wurden nach der van't Hoffschen Formel die unter Q verzeichneten molekularen Hydrolysenwärmen berechnet. Diese Wärmeabsorption verringert bei der Auflösung von Chlor in Wasser die in Erscheinung tretende Wärmeentwickelung (vgl. S. 107). Die Wärmetönung der Hydrolyse nimmt mit steigender Temperatur rasch ab und dürfte zwischen 85^0 und 95^0 Null werden.

Zurückdrängung der Hydrolyse. Durch Zusatz eines oder mehrerer der Hydrolysenprodukte, also durch H·- und Cl'-Ion sowie durch HClO, wird die hydrolytische Spaltung des Chlors zurückgedrängt. Diese Forderung des Massenwirkungsgesetzes wurde von Jakowkin durch Versuche mit Zusatz von KCl, NaCl, HNO_3, HCl, H_2SO_4, Essigsäure u. a. weitgehend bestätigt, und zwar entsprach die Rückdrängung der Hydrolyse in allen Fällen quantitativ der Theorie. Von besonderem Interesse ist der Einfluß der Salzsäure, die ja sowohl durch ihr Kation wie ihr Anion in dem angeführten Sinne wirksam ist. Verdünnt man eine Chlorlösung mit steigenden Mengen einer Salzsäure bestimmter Konzentration, so strebt der Hydrolysengrad, wie man aus dem Massenwirkungsgesetz folgern kann, nicht mit steigender Verdünnung dem Wert 1 zu, wie dies z. B. beim Verdünnen mit Wasser der Fall ist, sondern einem kleineren Grenzwert, der nur von der Konzentration der Salzsäure und der Hydrolysenkonstante k abhängt. Die folgenden Tabellen bestätigen dies und zeigen gleichzeitig die stark rückdrängende Wirkung selbst sehr verdünnter HCl-Lösungen auf die Hydrolyse.

Gesamtchlor Millimol l	Hydrolysengrad gefunden	Hydrolysengrad berechnet für rein wässerige Lösung gleicher Cl_2-Konz.
Chlor in $^1/_{160}$ n HCl bei 0^0		
11,16	0,533	0,712
7,224	0,601	0,818
5,000	0,636	0,887
2,713	0,700	0,958
1,302	0,766	0,990
Chlor in $^1/_{40}$ n HCl bei 0^0		
18,58	0,176	0,577
13,08	0,176	0,670
9,022	0,198	0,766
4,166	0,210	0,915
4,005	0,214	0,920
2,469	0,220	0,985
0,7312	0,217	0,996
0,2917	0,213	0,999

Der Grenzwert des Hydrolysengrades ist um so kleiner und wird beim Verdünnen um so eher erreicht, je größer die HCl-Konzentration ist.

Stabilität der unterchlorigen Säure. Konzentrierte Lösungen zersetzen sich langsam im Dunkeln, schneller im diffusen Licht und äußerst rasch im Sonnenlicht. Als Reaktionsprodukte treten HCl, $HClO_3$, Cl_2 und O_2 auf. Man kann sich vielleicht vorstellen, daß in einer ursprünglich HCl-freien HClO-Lösung zunächst Sauerstoffabspaltung nach



$$2\,HClO \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + O_2$$

eintritt und daß die so gebildete HCl zur Chlorbildung durch die inverse Hydrolysenreaktion führt.

Der Druck, unter dem der Sauerstoff nach obiger Reaktion abgespalten wird, ist ein sehr großer und der direkten Messung nicht zugänglich. Trotzdem verläuft die Reaktion im allgemeinen so träge, daß sich verdünnte HClO-Lösungen unzersetzt destillieren und anreichern lassen (Gay-Lussac[387]). Aus dem Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$K_{HClO \rightarrow O_2} = \frac{[H^\cdot]^2 [Cl']^2 \cdot p_{O_2}}{[HClO]^2}$$

folgt, daß der O_2-Druck von den Konzentrationen der übrigen Reaktionsteilnehmer abhängt.

Die Berechnung der Konstante gestaltet sich im Prinzip sehr einfach, wenn man berücksichtigt, daß sich in einer HCl-haltigen HClO-Lösung stets eine gewisse Menge durch Hydrolysenumkehr gebildeten Chlors befindet, die bei gegebener $H^\cdot$-Ionenkonzentration Sauerstoff von einem bestimmten, aus den Normalpotentialen von Cl und O berechenbaren Druck entwickeln müßte.

Im folgenden möge eine auf diesem Prinzip beruhende Berechnung der Konstante im Anschluß an Nernst und Sand[394]) wiedergegeben werden, doch ist der von den Verfassern benutzte Bosesche Wert für das Sauerstoffpotential durch den richtigeren, thermodynamisch bestimmten ersetzt worden.

Nach Jakowkin haben die Konzentrationen der verschiedenen Molekel- und Ionenarten einer bei 15° mit Chlor von 1 Atm. Druck gesättigten 0,1 n HCl-Lösung folgende Werte:

$$[HClO] = 0{,}0026 \text{ Mol/l}$$
$$[H^\cdot] = [Cl'] = 0{,}091 + 0{,}0026 = 0{,}0936 \text{ Mol/l}.$$

Das Oxydationspotential dieser Lösung an einer Platinelektrode beträgt bei 15° + 1,494 Volt, gemessen gegen Wasserstoff in einer Lösung von der gleichen Wasserstoffionenkonzentration. Nun ist das Normalpotential des Sauerstoffs gegen H_2 in einer Lösung von der gleichen $H^\cdot$-Ionenkonzentration bei 15° + 1,234 Volt und allgemein für beliebigen Druck p_{O_2}

$$\varepsilon = 1{,}234 + \frac{0{,}057}{4} \log p_{O_2} \text{ Volt.}$$

Somit wird in einer Lösung vom Potential 1,494 Volt

$$\log p_{O_2} = \frac{4\,(1{,}494 - 1{,}234)}{0{,}057} = 18{,}2$$

und

$$p_{O_2} = 10^{18,2} \text{ Atm.}$$

Nunmehr ergibt sich

$$K_{HClO \rightarrow O_2} = \frac{(0{,}0936)^4 \cdot 10^{18,2}}{(0{,}0026)^2} = 10^{1,25},$$

und es wird allgemein

$$p_{O_2} = 10^{19,25} \frac{[HClO]^2}{[H^\cdot]^2 [Cl']^2} \text{ Atm. bei } 15^0.$$

Das Potential einer unangreifbaren Elektrode, die in eine Lösung von

HClO, H· und Cl′ eintaucht, berechnet sich somit, wenn man sie als reversible Sauerstoffelektrode auffaßt, zu:

$$\varepsilon_{HClO \to Cl'} = 1{,}234 + \frac{0{,}057}{4} \log \cdot 10^{19{,}25} \frac{[HClO]^2}{[H^\cdot]^2\,[Cl']^2} \text{ Volt}$$

$$= 1{,}508 + \frac{0{,}057}{2} \log \frac{[HClO]}{[H^\cdot] \cdot [Cl']} \text{ Volt bei } 15^0,$$

bezogen auf eine Wasserstoffelektrode von gleicher H·-Ionenkonzentration; die nach obiger Gleichung zu berechnenden EMK-Werte geben also, mit 2 F multipliziert, die freie Energie der Reaktion



$$HClO + H_2 \rightleftarrows H^\cdot + Cl' + H_2O.$$

Nernst und Sand[394]) haben die Potentiale von Platinelektroden in Lösungen von HClO, H· und Cl′ gegen H_2 in H· von gleicher Konzentration bei 15—18⁰ gemessen. Die H·-Ionenkonzentration wurde durch Zusatz von Hypochlorit zur freien Säure festgelegt und mit Hilfe der Dissoziationskonstante von HClO berechnet.

[Cl′]	[HClO]	[ClO′]	[H·]	ε in Volt		Differenz in Millivolt
				beobachtet	berechnet	
0,1	$0{,}3 \cdot 10^{-6}$	0,050	$1{,}2 \cdot 10^{-13}$	1,479	1,720	—241
0,1	0,0005	0,0049	$1{,}04 \cdot 10^{-9}$	1,553	1,708	—155
0,8	0,0012	0,0068	$0{,}6 \cdot 10^{-8}$	1,608	1,640	—32
0,1	0,0034	0,0116	$0{,}27 \cdot 10^{-8}$	1,643	1,720	—77
0,095	0,00408	0,00409	$0{,}29 \cdot 10^{-7}$	1,646	1,690	—44
0,8	0,0070	0,0160	$0{,}16 \cdot 10^{-7}$	1,658	1,689	—31
0,087	0,0100	0,01223	$0{,}30 \cdot 10^{-7}$	1,689	1,703	—14
0,80	0,0428	0,0452	$0{,}35 \cdot 10^{-7}$	1,679	1,689	—10
0,1	0,0590	0,0266	$0{,}75 \cdot 10^{-7}$	1,714	1,714	0
0,05	0,0817	0,0040	$0{,}5 \cdot 10^{-7}$	1,727	1,729	—2
0,037	0,1481	0,0099	$5{,}9 \cdot 10^{-7}$	1,727	1,735	—8
0,0005	0,142	$0{,}6 \cdot 10^{-8}$	0,78	1,595	1,588	+7

Die Zahlen der letzten Zeile entstammen einer Messung von E. Müller[395]). Wie man sieht, stimmen die beobachteten Potentialwerte mit den aus der obigen Gleichung berechneten für die nicht zu schwach sauren Lösungen ziemlich gut überein; in den alkalischeren Lösungen erfolgt wohl die Sauerstoffbeladung nicht mit hinreichender Geschwindigkeit. Die obigen Berechnungen über die Stabilität der unterchlorigen Säure sind somit durch das Experiment hinreichend gestützt.

Gegen H_2 in 1 n H·-Lösung berechnet sich das Potential in derartigen Lösungen (vgl. auch S. 165) zu:

$$\varepsilon_h = +\,1{,}508 + \frac{0{,}057}{2} \log \frac{[HClO] \cdot [H^\cdot]}{[Cl']}.$$

Die chemischen Eigenschaften der unterchlorigen Säure sind, wie nach dem hohen O_2-Dissoziationsdruck zu erwarten ist, stark oxydierender Art; daneben macht sich auch die Tendenz zur Chlorierung geltend. Dank ihrer hohen Reaktionsfähigkeit ist sie das eigentlich wirksame Mittel im Chlorwasser. Ihre Bleichwirkung besteht in einer Oxydation von Farbstoffen; wie S. 162 erwähnt, erfolgt die Abspaltung von O aus dem ClO′-Ion nur sehr langsam, aus HClO aber schnell. Die unterchlorige Säure ist also das unmittelbar wirksame Oydationsmittel. (Genaueres siehe weiter unten.)

P, As, Sb, S, Se und ihre Wasserstoffverbindungen werden unter Chlorentwicklung in die entsprechenden Säuren verwandelt. HCl wird, wie oben näher ausgeführt, unter Cl-Entwicklung oxydiert. Konzentrierte Lösungen von HClO, bei 2—3° mit kalter HCl versetzt, erstarren, wenn die Temperatur nicht zu stark steigt, zu Chlorhydrat (Pelouze[396])). SO_2 gibt H_2SO_4, As_2O_3 gibt H_3AsO_4. Aus CS_2 erhält man CO_2 und H_2SO_4. Niedere Metalloxyde werden in höhere übergeführt, z. B. Cr_2O_3 in H_2CrO_4. Die Metallsulfide werden in Sulfate verwandelt. Mn^{II}-Salze geben MnO_2, Pb-Salze PbO_2, Co- und Ni-Salze Co_2O_3 und Ni_2O_3.

Viele organische Stoffe werden verbrannt, z. B. Oxalsäure zu H_2O und CO_2. Papier wird sehr rasch zerstört, gefärbte organische Substanzen entfärbt.

In anderen Fällen findet gleichzeitige Oxydation und Chlorierung statt. Brom und Jod werden unter Chlorentwicklung in $HBrO_3$ und BrCl, bzw. HJO_3 und JCl verwandelt. Auch die meisten Metalle werden gleichzeitig chloriert und oxydiert. Kalium liefert unter Feuererscheinung KCl und $KClO_3$. Fe gibt gleichzeitig Oxyd und Chlorid unter Chlorentwicklung, Cu gibt Chlorid und Oxychlorid unter gleichzeitiger Bildung von Cl_2 und O_2. Hg gibt Oxychlorid ohne Gasentwicklung. Pulverförmiges Silber wird unter lebhafter Sauerstoffentwicklung in AgCl verwandelt.

Ammoniak wird unter Stickstoffentwicklung und NH_4Cl-Bildung oxydiert. Daneben entsteht aber auch NCl_3 (Balard[373])).

Mit Ozon reagiert die unterchlorige Säure unter Bildung von $HClO_4$ (Fairley[390])). Mit ungesättigten organischen Verbindungen werden Chlorhydrine gebildet, z. B.



$$C_2H_4 + HO \cdot Cl \rightarrow CH_2OH \cdot CH_2Cl.$$

Hypochlorition und unterchlorigsaure Salze.

Scheinbar weit stabiler als die unterchlorige Säure selbst verhalten sich ihre Salze und ihr Anion. Dies erscheint merkwürdig, wenn man den Sauerstoffdruck von Hypochloritlösungen berechnet. Es wurde oben für Lösungen der unterchlorigen Säure berechnet:

$$p_{O_2} = 10^{19,25} \frac{[HClO]^2}{[H^\cdot]^2 [Cl']^2} \text{ Atm. bei } 15^0.$$

Hypochloritlösungen sind stets zum Teil hydrolytisch gespalten; gemäß der auf S. 155 und 156 abgeleiteten elektrolytischen Dissoziationskonstante der Säure ist (bei 17°)

$$[HClO] = \frac{[H^\cdot] \cdot [ClO']}{3,7 \cdot 10^{-8}}.$$

Setzt man diesen Wert, der sicher auch für 15° nahe zutrifft, in die obige Gleichung ein, so folgt

$$p_{O_2} = 10^{19,25} \frac{[ClO']^2}{[Cl']^2 \cdot (3,7)^2 \cdot 10^{-16}} \text{ Atm.}$$

$$= 10^{34,1} \frac{[ClO']^2}{[Cl']^2} \text{ Atm. bei } 15^0.$$

Eine Lösung, die gleiche Mengen Hypochlorit und Chlorid enthält, und erst recht eine fast chloridfreie Hypochloritlösung, müßte also eine unmeßbar hohe Tendenz haben, unter Sauerstoffentwickelung in Chlorid überzugehen. In der Tat wird bei Gegenwart geeigneter Katalysatoren aus solchen Lösungen

langsam Sauerstoff entwickelt. Im allgemeinen aber tritt diese ungewöhnlich hohe Oxydationskraft und Instabilität nicht in Erscheinung, woran Reaktionswiderstände noch nicht bekannter Art schuld sein müssen.

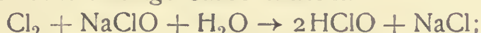
Die früher von Abel, Sand u. a. angegebenen Sauerstoffdrucke der unterchlorigen Säure und ihrer Salze waren um mehrere Zehnerpotenzen höher als die hier angeführten, weil zu ihrer Berechnung zu niedrige Werte des Sauerstoffpotentials benutzt worden waren.

Für die Darstellung von Hypochloriten aus Chloriden wären somit praktisch nicht realisierbare Sauerstoffdrucke notwendig. Statt dessen wird die Elektrolyse angewandt, wobei aber Cl′ nicht unmittelbar zu ClO′ oxydiert, sondern zunächst zu Cl_2 entladen wird (vgl. w. u. in dem Abschnitt „Elektrolyse der Alkalichloride"). Die chemischen Verfahren, die zur Gewinnung von Hypochloriten benutzt werden, beruhen sämtlich auf dem Vorgang der Hydrolyse des Chlors und sind bereits bei der Darstellung der freien Säure besprochen worden (vgl. S. 153f.). Man läßt Chlor auf Carbonate oder Alkalilaugen usw. einwirken und hat nur darauf zu achten, daß die Chlorzufuhr eingestellt wird, wenn alles Alkali in Hypochlorit und Chlorid übergeführt ist:



$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaClO + NaCl,$$

da andernfalls freie unterchlorige Säure entsteht:



$$Cl_2 + NaClO + H_2O \rightarrow 2HClO + NaCl;$$

Hypochloritlaugen, die freie Säure enthalten, sind jedoch unbeständig und setzen sich rasch in Chlorat um (vgl. S. 162).

Physikalische Eigenschaften. Das ClO-Ion ist ein farbloses Ion, dessen Lösungen infolge der hydrolytischen Bildung von HClO gewöhnlich den Geruch unterchloriger Säure zeigen.

Die Hypochlorite der Alkalien und Erdalkalien sind leicht lösliche, in festem Zustande nur schwer isolierbare Salze, die in Lösung entsprechend der Schwäche der unterchlorigen Säure z. T. hydrolytisch gespalten sind. Dies gilt in noch höherem Maße von den unterchlorigsauren Salzen der Schwermetalle; infolgedessen erhält man unter Bedingungen, die zur Bildung von Hypochloriten der Schwermetalle führen sollten, nur deren Oxyde und freie unterchlorige Säure.

Die Hydrolysenkonstante für die Hypochlorite der starken Alkalien

$$k_{Hydr.} = \frac{[HClO]\,[OH']}{[ClO']}$$

ergibt sich aus dem für 25° von Sand angegebenen Werte der elektrolytischen Dissoziationskonstante von HClO

$$k_{HClO} = 4{,}4 \cdot 10^{-8}$$

und dem Ionenprodukt des Wassers zu

$$k_{Hydr.} = 2{,}7 \cdot 10^{-7} \text{ bei } 25^0.$$

Danach ist eine 1 n Hypochloritlösung bei 25° zu 0,052 Proz. hydrolysiert und enthält $5{,}2 \cdot 10^{-4}$ Mol HClO im l.

Aus der Wärmetönung des Hydrolysenvorganges (vgl. S. 155)



$$ClO' + H_2O \rightarrow HClO + OH' - 9980 \text{ cal}$$

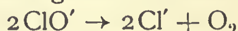
berechnet Abel[397]) den Temperaturkoeffizienten der Hydrolyse. Unter Annahme konstanter Hydrolysenwärme ergibt sich

$$\frac{k^{30^0}_{Hydr.}}{k^{20^0}_{Hydr.}} = 1{,}76,$$

also rund eine Verdoppelung der Konstante zwischen 20 und 30°.

Chemische Eigenschaften. Das ClO′-Ion ist ein starkes Oxydationsmittel. Hypochlorite wirken selbst in alkalischer Lösung noch oxydierend, während die Oxydationsgeschwindigkeit von Chloraten in alkalischer oder neutraler Lösung praktisch gleich Null ist. Die Oxydationswirkung hängt aus Gründen des Reaktionsmechanismus von dem Gehalt der Lösungen an freier unterchloriger Säure, also von dem H˙-Gehalt ab.

Von besonderem Interesse sind die Selbstzersetzungen der Hypochloritlösungen. Die an sich stets mögliche Reaktion



$$2\,ClO' \rightarrow 2\,Cl' + O_2$$

tritt nur in ganz konzentrierten Hypochloritlösungen oder in Gegenwart von Katalysatoren oder Reduktionsmitteln ein (Foerster[398]). Geeignete Katalysatoren sind z. B. Belichtung, Co-, Ni-Salze; Neutralsalze, speziell NaCl, sind ebenfalls von Einfluß, der aber erst bei hohen Salzkonzentrationen merklich ist.

Wichtiger ist die Umsetzung von Hypochloritlösungen zu Chlorat, die immer dann eintritt, wenn neben Hypochlorition freie unterchlorige Säure zugegen ist. Die Reaktion verläuft nach der Gesamtgleichung



$$3\,ClO' \rightarrow ClO_3' + 2\,Cl',$$

die unterchlorige Säure geht also scheinbar in die Reaktion nicht ein. Ihre Rolle ist erst durch kinetische Untersuchungen von Foerster und Jorre[398, 399] aufgeklärt worden, nach denen der primäre und geschwindigkeitsbestimmende Vorgang



$$ClO' + 2\,HClO \rightarrow ClO_3' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl'$$

zu formulieren ist; anschließend liefern dann die beiden entstandenen H˙-Ionen mit weiteren ClO′-Ionen unmeßbar schnell undissoziierte HClO zurück.

Die Reaktion, die wahrscheinlich über die Zwischenstufe ClO_2'-Ion erfolgt[400], ist also eine in bezug auf ClO′-Ion monomolekulare, deren Geschwindigkeit proportional dem Quadrat von [HClO] wächst.

Um letzteren Einfluß anschaulich zu machen, kann man die Zeit berechnen, in welcher — bei wechselndem HClO-Zusatz — 10 Proz. Verlust an aktivem Chlor eingetreten ist.

HClO-Konzentration Mol/Liter	Zeitdauer des Umsatzes von 10% des Hypochlorits; Minuten
0,0211	261
0,056	34,6
0,1243	6,8
0,1945	2,8
0,262	1,6

Wegen dieses sehr schädlichen Einflusses der HClO ist deren Bildung in Bleichlaugen möglichst hintanzuhalten, was am besten durch Zusatz von OH′-Ion geschieht. Schon geringer Alkalizusatz ist sehr wirksam. In 1 norm. „neutraler“ Lauge ist die [HClO]-Konzentration $5{,}2 \cdot 10^{-4}$. Macht man die Lösung 0,01 n alkalisch, so sinkt die Konzentration der HClO etwa auf $^1/_{20}$ dieses Betrages und die Beständigkeit steigt auf das 400fache an.

Umgekehrt wird durch vorsichtige Ansäuerung die Chloratbildung begünstigt[399a]. Man setzt bei der elektrolytischen Chloratgewinnung HCl zu, jedoch höchstens eine dem NaClO äquivalente Menge, damit nicht mit HCl Chlorentwicklung eintritt.

Die Geschwindigkeitskonstante der Chloratbildung steigt stark mit der Temperatur an, nämlich für 10 Grad Temperaturerhöhung auf das 2,5fache[401]). Hypochlorite werden daher in der Wärme rasch in Chlorat verwandelt (Chloratdarstellung: Einleiten von Chlor in heiße Lauge), während zur Herstellung von Bleichlaugen stets in der Kälte eingeleitet wird. Das in den Hypochloritlösungen die Umwandlung bewirkende HClO wird durch hydrolytische Spaltung des NaClO geliefert. Da diese mit der Temperatur steigt, wirkt Temperaturerhöhung in zweifacher Hinsicht beschleunigend auf die Chloratbildung. Für 10^0 Temperatursteigerung wächst in alkalischer Lösung ([OH′] konstant!) die HClO-Konzentration um das 1,76fache, also die Umwandlungsgeschwindigkeit um das $(1{,}76)^2 \times 2{,}5$fache $= 7{,}5$fache an, in neutraler Lösung ([OH′] = [HClO]) nur um das $1{,}76 \times 2{,}5 = 4{,}4$fache[402]).

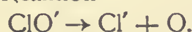
Die obigen Ausführungen gestatten einen Einblick in den **Mechanismus der Bleiche** und die Ökonomie der Bleichlaugen.

Wesentlich für die Geschwindigkeit, mit der die Bleichlaugen wirken, ihre „Bleichkraft", ist ihr Gehalt an freiem HClO. Denn die Reaktion



$$HClO \rightarrow HCl + O$$

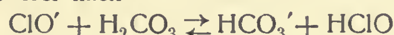
verläuft viel schneller als die Reaktion



$$ClO' \rightarrow Cl' + O.$$

Deshalb sind infolge der größeren Hydrolyse Zink- und Aluminiumhypochlorite als Bleichflüssigkeiten stärker wirksam als Chlorkalklösungen (Lunge und Landolt[399])), und die durch Elektrolyse neutraler Chloridlösungen hergestellten Bleichflüssigkeiten kräftiger als die auf chemischem Wege durch Einleiten von Chlor in überschüssiges Alkali erzeugten[403]).

Die unterchlorige Säure regeneriert sich beim Bleichvorgang aus der gebildeten HCl und ClO′-Ion. Da ferner H_2CO_3 (Dissoziationskonstante $3 \cdot 10^{-7}$) eine stärkere Säure als HClO (Konstante $3{,}7 \cdot 10^{-8}$) ist, macht sie aus Hypochloriten etwas HClO frei nach



$$ClO' + H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3' + HClO$$

und befördert also die Bleichwirkung. Dies spielt auch insofern eine Rolle, als durch die Oxydation der organischen färbenden Stoffe stets CO_2 nachgeliefert wird.

Das in den Bleichlaugen sich bildende Chlorat könnte, vom energetischen Standpunkte aus betrachtet, ebenfalls als Oxydations- d. i. Bleichmittel wirken. Kinetisch kommt aber das Chlorat, das im allgemeinen ungeheuer langsam oxydiert, nicht in Betracht. So bedeutet die Chloratbildung in Lösungen von Hypochlorit in doppeltem Sinne einen Verlust an aktivem Chlor, nämlich einmal den Verlust an freier Energie, der naturgemäß mit der freiwillig ablaufenden Reaktion



$$3\,ClO' \rightarrow ClO_3' + 2\,Cl'$$

verknüpft ist, und zweitens den Verlust an ausnutzbarem Sauerstoff, der in der Trägheit der Reaktion

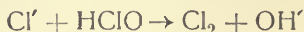


$$ClO_3' \rightarrow Cl' + 3\,O$$

begründet ist. Allerdings kann man, worauf Abel (Hypochlorite und elektrische Bleiche, S. 75) hinweist, durch einen geeigneten Katalysator, nämlich Blutlaugensalz, bei der sogenannten Jeanmaireschen Chlorat-Prussiat-Enlevage[404]) $NaClO_3$ glatt unter Sauerstoffabgabe zu NaCl in kurzem Dämpfprozeß reduzieren. Unter gewöhnlichen Verhältnissen kommt aber die Ausnutzung des Chlorations nicht in Frage. Um die schädliche Chloratbildung hintanzuhalten,

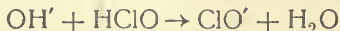
wird man gemäß S. 162 die HClO-Konzentration klein halten müssen. Dem ist aber eine Grenze gesetzt, wenn man die Bleichkraft der Laugen nicht zu sehr herabsetzen will: die bleichkräftigsten Laugen sind eben auch die unbeständigsten und umgekehrt.

Mit fortschreitender Umsetzung des Hypochlorits zu Chlorat wird die NaClO-Konzentration der Lösung immer kleiner, die Cl'-Ionenkonzentration immer größer werden, so daß inverse Chlorhydrolyse



$$Cl' + HClO \rightarrow Cl_2 + OH'$$

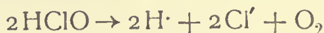
eintreten kann; gleichzeitig muß dann mit weiterem HClO die Reaktion



$$OH' + HClO \rightarrow ClO' + H_2O$$

erfolgen, die ihrerseits wieder die Bedingungen für weitere Chloratbildung schafft[405, 406, 407]).

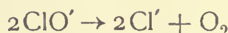
Energetik der unterchlorigen Säure und des Hypochloritions. Oben (S. 158 und 160) sind die Formeln für die O_2-Dissoziationsdrucke von HClO und ClO' in wässeriger Lösung abgeleitet worden. Daraus lassen sich nun die freien Energien der Zersetzung von HClO und ClO' unter Sauerstoffentwicklung berechnen. Es war für



$$2\,HClO \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + O_2$$

$$p_{O_2} = 10^{19,25}\,\frac{[HClO]^2}{[H^{\cdot}]^2\,[Cl']^2}\ \text{Atm. bei } 15^0,$$

für



$$2\,ClO' \rightarrow 2\,Cl' + O_2$$

$$p'_{O_2} = 10^{34,1}\,\frac{[ClO']^2}{[Cl']^2}\ \text{Atm. bei } 15^0.$$

Somit wird nach bekannten Prinzipien die freie Energie der HClO- und ClO'-Zersetzung bei Einheitskonzentration aller Reaktionsteilnehmer

$$A = +RT\ln 10^{19,25} = +1,985 \cdot 288 \cdot 2,3026 \cdot 19,25 = +25400 \text{ cal}$$
$$A' = +RT\ln 10^{34,1} = +1,985 \cdot 288 \cdot 2,3026 \cdot 34,1 = +45000 \text{ cal},$$

oder für beliebige Konzentrationen

$$A = +25400 + RT\ln\frac{[HClO]^2}{[H^{\cdot}]^2\,[Cl']^2\,p_{O_2}}\ \text{cal bei } 15^0$$

$$A' = +45000 + RT\ln\frac{[ClO']^2}{[Cl']^2\,p'_{O_2}}\ \text{cal bei } 15^0.$$

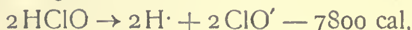
Es kann also z. B. bei der Zersetzung von 2 Mol HClO unter Entbindung von 1 Mol O_2 von 1 Atm. die Arbeit 25400 cal geleistet werden, wenn die in Lösung befindlichen Reaktionsteilnehmer in der Konzentration 1 Mol/l zugegen sind. Von der Volumarbeit RT = 570 cal, die auf der Entstehung eines Moles Gas beruht, ist dabei abgesehen.

Für die Berechnung der Änderung der Gesamtenergie bei der Zersetzung von HClO bzw. ClO' hat man nach Thomsen[378])



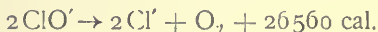
$$2\,HClO \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + O_2 + 18760 \text{ cal}.$$

Ferner ist nach S. 156



$$2\,HClO \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,ClO' - 7800 \text{ cal},$$

somit folgt



$$2\,ClO' \rightarrow 2\,Cl' + O_2 + 26560 \text{ cal}.$$

Für Reaktionsablauf bei konstantem Volumen erhöhen sich diese Zahlen noch um 570 cal, und man erhält für die Zersetzungswärmen

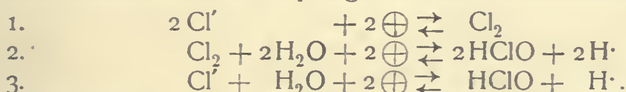
$$\text{von } HClO\text{:}\quad Q = +19330 \text{ cal},$$
$$\text{von } ClO'\text{:}\quad Q' = +27030 \text{ cal}.$$

Die Gesamtänderung der Energie ist also namentlich beim ClO'-Ion von der Änderung der freien Energie sehr verschieden. Infolgedessen wird der Temperaturkoeffizient $\frac{dA'}{dT}$ verhältnismäßig sehr groß:

$$\frac{dA'}{dT} = \frac{A' - Q'}{T} = \frac{+45000 - 27030}{288} = \text{etwa } +62 \text{ cal für } 1^0.$$

Mit steigender Temperatur wird also die Zerfallstendenz von Hypochlorition immer größer.

Elektromotorisches Verhalten. Beziehungen zu Chlor und zu Chlorion. An einer unangreifbaren Elektrode, die in eine Lösung von $HClO$, Cl_2, $H^{\cdot}$ und Cl' von bestimmten Konzentrationen eintaucht, können in der Lösung bei Elektrizitätszufuhr im Prinzip folgende elektrochemische Reaktionen eintreten:



1. $2\,Cl' + 2\oplus \rightleftarrows Cl_2$
2. $Cl_2 + 2\,H_2O + 2\oplus \rightleftarrows 2\,HClO + 2\,H^{\cdot}$
3. $Cl' + H_2O + 2\oplus \rightleftarrows HClO + H^{\cdot}$.

Das Potential ε der Elektrode ist dann durch jede der drei Reaktionen bestimmt:

1. $$\varepsilon = \varepsilon^0_{Cl' \to Cl_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cl_2]}{[Cl']^2} \quad \text{Volt}$$
2. $$= \varepsilon^0_{Cl_2 \to HClO} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[HClO]^2 \cdot [H^{\cdot}]^2}{[Cl_2]} \quad \text{Volt}$$
3. $$= \varepsilon^0_{Cl' \to HClO} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[HClO]\,[H^{\cdot}]}{[Cl']} \quad \text{Volt},$$

und da zwischen den verschiedenen Molekel- und Ionenarten das Hydrolysengleichgewicht des Chlors mit der Konstante

$$\frac{[H^{\cdot}]\,[Cl']\,[HClO]}{[Cl_2]} = k$$

bestehen muß, folgen als Beziehungen zwischen den obigen drei Normalpotentialen:

$$\varepsilon^0_{Cl' \to Cl_2} - \varepsilon^0_{Cl_2 \to HClO} = \frac{RT}{F} \ln k$$

$$\varepsilon^0_{Cl' \to Cl_2} - \varepsilon^0_{Cl' \to HClO} = \frac{RT}{2F} \ln k \quad \text{(Luther[408, 409])}.$$

Für 20^0 wurde von Jakowkin[369]) $k = 3{,}9 \cdot 10^{-4}$ gefunden. Somit wird

$$\frac{RT}{F} \ln k = -0{,}20 \text{ Volt},$$

und man erhält unter Zugrundelegung des Chlor-Chlorionpotentials 1,39 Volt (bezogen auf den Wasserstoff-Nullpunkt und auf Chlorlösungen von der fingierten Konzentration 1 Mol l):

1. $\varepsilon^0_{Cl' \to Cl_2} = +1{,}39$ Volt
2. $\varepsilon^0_{Cl_2 \to HClO} = +1{,}59$ Volt (Temp.: 20^0)
3. $\varepsilon^0_{Cl' \to HClO} = +1{,}49$ Volt.

Aus Messungen, die E. Müller[410]) über die EMK von Platinelektroden in schwefelsäurehaltigen HClO-Lösungen angestellt hatte, folgert Luther, daß unter diesen Bedingungen nur der Vorgang 3 rasch genug verläuft, um elektromotorisch wirksam zu sein.

Für Lösungen, in denen nicht die freie unterchlorige Säure, sondern das ClO′-Ion vorwiegt, also in alkalischen Lösungen, berechnet sich das Oxydationspotential aus den angegebenen ε-Werten, der Dissoziationskonstante von HClO (etwa $4 \cdot 10^{-8}$) und der Wasserkonstante für 20^0 für den Vorgang

$$Cl_2 + 4OH' + 2\oplus \rightleftarrows 2ClO' + 2H_2O$$

zu $$\varepsilon_{Cl_2 \rightarrow ClO'} = +0{,}39 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[ClO']^2}{[Cl_2] \cdot [OH']^4} \text{ Volt},$$

und für den Vorgang

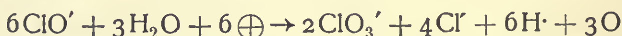
$$Cl' + 2OH' + 2\oplus \rightleftarrows ClO' + H_2O$$

zu $$\varepsilon_{Cl' \rightarrow ClO'} = +0{,}89 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[ClO']}{[Cl'] \cdot [OH']^2} \text{ Volt}.$$

Alle diese Oxydationspotentiale sind, wie das Hydrolysengleichgewicht des Chlors, erheblich von der Temperatur abhängig.

Elektrolyse. Foerster und E. Müller[411]) beobachteten bei der Elektrolyse von unterchloriger Säure, die zum Zwecke besserer Leitfähigkeit mit Phosphorsäure versetzt war, anodische Entwicklung von Sauerstoff und Chlor und Entstehung von Chlorsäure. Chloratsauerstoff und Chlor stehen dabei im Äquivalentverhältnis 3 : 1.

Dies deuten Foerster und Müller dahin, daß die anodische Chlorsäurebildung nach



$$6ClO' + 3H_2O + 6\oplus \rightarrow 2ClO_3' + 4Cl' + 6H^{\cdot} + 3O$$

verläuft und die entstehenden Cl′-Ionen bei dem hohen Anodenpotential sofort zu freiem Chlor entladen werden. Nach der angeführten Gleichung müßte man ferner folgern, daß der anodisch entwickelte Sauerstoff gleich der Hälfte des entstandenen Chloratsauerstoffs sei. In Wirklichkeit wird mehr Sauerstoff entwickelt, was aber dem obigen Ansatz nicht zu widersprechen braucht, da ja nebenher Entladung von OH′-Ionen erfolgen kann.

Analyse. HClO kann in wässeriger Lösung an ihrem Geruch, ihrem Bleichvermögen, ihren Oxydationswirkungen, besonders der Oxydation von SO_2 zu H_2SO_4, von As_2O_3 zu H_3AsO_4 erkannt werden.

Zur Unterscheidung von Chlor, das z. T. dieselben Wirkungen hat, schüttelt man die Lösung mit pulverförmigem Silber, wobei O_2-Entwicklung eintritt, oder mit Hg, wobei ein in HCl lösliches Oxychlorid nach



$$2Hg + 2HClO = HgO \cdot HgCl_2 + H_2O$$

entsteht, während Chlor in HCl schwer lösliches Hg_2Cl_2 gibt (Wolters[412])).

Mit Silbernitrat reagiert HClO in ähnlicher Weise wie Cl_2:



$$3HClO + 3AgNO_3 = 3HNO_3 + 2AgCl + AgClO_3.$$

$AgClO_3$ ist in Wasser löslich. Durch das Ausfallen von AgCl unterscheidet sich HClO von $HClO_3$.

Die quantitative Bestimmung der freien Säure und ihrer Salze erfolgt durch Titration des aus saurer KJ-Lösung ausgeschiedenen Jods mit $Na_2S_2O_3$

oder durch Oxydation von As_2O_3 zu H_3AsO_4. Zur gasvolumetrischen Messung benutzt man die Reaktion mit H_2O_2:



$$HClO + H_2O_2 = HCl + H_2O + O_2$$

und mißt den entwickelten Sauerstoff (Lunge[413]).

Chlorige Säure, $HClO_2$, und Chlorition, ClO_2'.

Millon[414]) stellte 1843 zum erstenmal Chlorite dar.

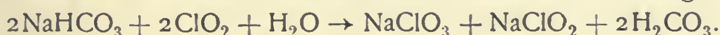
Darstellung. Die chlorige Säure, die ebenso wie ihr Anhydrid Cl_2O_3 in reinem Zustande nicht existenzfähig zu sein scheint, entsteht in wässeriger Lösung bei der Reduktion von $HClO_3$ und von ClO_2 als primäre Zwischenstufe[415]) (vgl. S. 173ff.). Präparativ wird sie am besten aus ihren Salzen, den Chloriten, durch Ansäuern gewonnen. Chlorigsaure Salze erhält man neben Chloraten durch Einwirkung von OH'-Ion auf ClO_2[415, 416, 417, 418]):



$$2ClO_2 + 2OH' \rightarrow ClO_2' + ClO_3' + H_2O.$$

Hierbei verhält sich also das Chlordioxyd wie ein gemischtes Anhydrid der chlorigen Säure und der Chlorsäure.

1. Einwirkung von ClO_2 auf $NaHCO_3$ (Reychler[416]), Bray[415])). Versetzt man eine ClO_2-Lösung mit Hydrocarbonat, so findet eine sehr langsame Einwirkung statt, so daß bei 0^0 im Dunkeln die Reaktion erst nach Wochen zu Ende ist. Diese Reaktion verläuft nach der Gleichung:

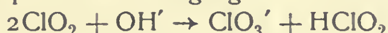


$$2NaHCO_3 + 2ClO_2 + H_2O \rightarrow NaClO_3 + NaClO_2 + 2H_2CO_3.$$

2. Einwirkung von ClO_2 auf NaOH. Sind mehr OH'-Ionen vorhanden als in den nur sehr schwach alkalischen Hydrocarbonatlösungen, so geht die Reaktion viel schneller und ist bei 0^0 und im Dunkeln in wenigen Stunden beendet. Für den kinetischen Verlauf gilt:

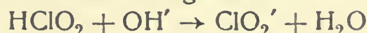
$$-\frac{[dClO_2]}{dt} = K[ClO_2]^2[OH'].$$

Es dürfte danach primär der Vorgang:



$$2ClO_2 + OH' \rightarrow ClO_3' + HClO_2$$

statthaben, an den sich die rasche Folgereaktion



$$HClO_2 + OH' \rightarrow ClO_2' + H_2O$$

anschließt[415]).

Das Ende der Reaktion erkennt man an der Entfärbung der Lösung. Solche Chloritlösungen sind sehr beständig, sie behalten ihren Oxydationswert ohne Änderung durch sechs Monate bei, enthalten aber neben Chlorit noch Chlorat.

Chloratfreie Lösungen entstehen bei der von Reychler[416]) beobachteten, annähernd quantitativ ablaufenden Reaktion von Na_2O_2 auf ClO_2:



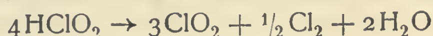
$$2ClO_2 + Na_2O_2 \rightarrow 2NaClO_2 + O_2.$$

Lösungen von freier chloriger Säure, $HClO_2$, die für sich nicht bekannt ist, konnte Bray durch Ansäuern von (chlorathaltigen) Chloritlösungen herstellen; die Lösungen sind, wenn kein Cl'- und ClO'-Ion vorhanden ist, oder wenn man letzteres durch As_2O_3, mit dem ClO' rasch, $HClO_2$ aber langsam reagiert, wegnimmt, mehr als eine Stunde farblos (keine ClO_2-Bildung!), wobei der Oxydationswert nur langsam abnimmt. Chloratfreie Lösungen dürften noch beständiger sein, da $HClO_2$ mit $HClO_3$ reagiert nach:



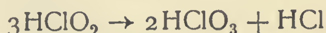
$$HClO_3 + HClO_2 \rightarrow 2ClO_2 + H_2O.$$

Neben dieser Reaktion treten wahrscheinlich noch die Nebenreaktionen:



$$4HClO_2 \rightarrow 3ClO_2 + \frac{1}{2}Cl_2 + 2H_2O$$

und



$$3HClO_2 \rightarrow 2HClO_3 + HCl$$

auf, doch sind diese Verhältnisse noch nicht genügend geklärt.

Physikalische Eigenschaften. Lösungen von $HClO_2$ und Chloriten sind ungefärbt. Die unterchlorige Säure ist eine schwache Säure und leitet daher elektrolytisch nur sehr schlecht. Da Chloritlösungen in CO_2-haltigen Hydrocarbonatlösungen beständig sind, $HClO_2$ aber sich mehr oder weniger rasch zersetzt, so kann keine freie chlorige Säure in solchen Lösungen vorhanden sein; die chlorige Säure ist also eine viel stärkere Säure als die Kohlensäure. Auch wenn man durch eine neutrale Chlorit-Chloratlösung CO_2 leitet, tritt innerhalb 3 Stunden keine Zersetzung zu ClO_2 auf, während doch die freien Säuren rasch unter Gelbfärbung ClO_2 bilden.

Chemische Eigenschaften. $HClO_2$ ist ein starkes, rasch wirkendes Oxydationsmittel[419]), ClO_2'-Ion wirkt dagegen nur langsam; z. B. werden Jodide zu Jodaten oxydiert:



$$3HClO_2 + 2J' \rightarrow 2JO_3' + 3HCl \text{ und } 3ClO_2' + 2J \rightarrow 2JO_3 + 3Cl'.$$

Die Chlorite sind im allgemeinen löslich; die Alkali- und Erdalkalisalze sind zerfließlich und sogar in Alkohol leicht löslich. $AgClO_2$ und $Pb(ClO_2)_2$ bilden kleine, gelbe, in Wasser schwer lösliche Kristalle[417]).

Durch Erhitzen gehen die Chlorite in Chlorate und Chloride über.

Analytisches. Mit $FeSO_4$ soll eine verdünnte $HClO_2$-Lösung eine charakteristische Violettfärbung geben[420]). Weiteres siehe bei ClO_2.

Chlordioxyd, ClO_2.

Geschichtliches. Chlordioxyd wurde zuerst im Jahre 1815 von Davy[421]) und unabhängig von Stadion[422]) durch Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 auf $KClO_3$ hergestellt. Untersuchungen über seine Zusammensetzung wurden von diesen und von Gay-Lussac[423]) ausgeführt und die Formel ClO_2 von Pebal und Schacherl[424, 425]) als richtig erwiesen.

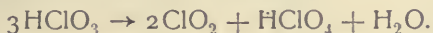
Große Verwirrung in die Chemie des ClO_2 wurde durch Millons[426]) Entdeckung des angeblichen „Chlorigsäureanhydrids", Cl_2O_3, gebracht, welches aber nach Garzarolli-Thurnlackh[427]) nichts anderes als ein Gemenge von ClO_2 und Cl_2 ist. Solche Gemenge werden aus sauren Chlorit-Chloratlösungen, ferner durch Einwirkung von HNO_3 auf $KClO_3$ in Gegenwart eines Reduktionsmittels, z. B. arseniger Säure, Weinsäure, Rohrzucker usw. erhalten[428, 429, 430]).

Ein Gemenge dürfte auch das Gas gewesen sein, das Spring[431]) bei Einwirkung von Cl_2 auf $AgClO_3$ erhielt. Das vermeintliche „Cl_2O_3" bildete den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen[428, 429, 430, 432]).

Auch von einem anderen Gase, dem „Euchlorin"[421, 423, 433]), das man aus $KClO_3$ und verdünnter HCl erhielt, zeigte Pebal, daß es ein Gemisch von ClO_2 und Cl_2 ist. Er fand, daß die Flüssigkeit, die sich aus diesem Gemisch kondensierte, reines ClO_2 ist, worin das Chlor praktisch unlöslich ist.

Darstellung. Chlordioxyd kann wie die chlorige Säure und deren Salze, die Chlorite, nur durch Reduktion einer höheren Oxydationsstufe des Chlors, nämlich der Chlorsäure, $HClO_3$, gewonnen werden.

1. $HClO_3$ zersetzt sich unter dem Einfluß von konzentrierter H_2SO_4 quantitativ in $HClO_4$ und ClO_2, d. i. in eine höhere und eine niedrigere Oxydationsstufe, nach der Gleichung:



$$3HClO_3 \rightarrow 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O.$$

Oechsli[418]) nimmt, was durch Untersuchungen von Bray sehr wahrscheinlich gemacht ist, dabei eine primäre Reduktion zu $HClO_2$:



$$2HClO_3 \rightarrow HClO_4 + HClO_2$$

und eine Folgereaktion:



$$HClO_2 + HClO_3 \rightarrow 2ClO_2 + H_2O$$

an. In 100 g konz. H_2SO_4, die durch eine Kältemischung gut zu kühlen ist, werden unter Rühren 15—20 g fein gepulvertes, reines $KClO_3$ eingetragen; die dickflüssige Mischung wird bis zu $^1/_3$ Raumerfüllung in einen Kolben gegossen, ohne den Hals zu benetzen, und der Kolben durch einen Stopfen mit Gasableitungsrohr verschlossen. Bei Berührung von Kork mit der Flüssigkeit würde Explosion erfolgen. Am besten verwendet man Glasschliffe und arbeitet bei Ausschluß von direktem Licht[434]). Die Methode ist durch die stets zu befürchtenden Explosionen gefährlich, während die unten folgende gefahrlos ist. Jacquelain[435]) empfiehlt, zur Verminderung der Explosionsgefahr H_2SO_4 mit dem gleichen Wasservolum zu verdünnen. Man erwärmt im Wasserbad auf 20°, später auf 30° bis höchstens 40°. Dabei entsteht um so mehr Cl_2 und O_2, je mehr H_2SO_4 angewendet und je rascher und stärker erwärmt wird. Das Gas wird in Kochsalz-Eismischung kondensiert und so von Beimengungen befreit[426]). Man kann das Gas auch durch Luftverdrängung wie Cl_2 in trockenen Flaschen auffangen; es greift Hg an.

2. $HClO_3$ wird bei etwa 70° von feuchter Oxalsäure zu ClO_2 reduziert:



$$2HClO_3 + H_2C_2O_4 \rightarrow 2ClO_2 + 2H_2O + 2CO_2.$$

Nach Calvert und Davies[436]) erhitzt man $KClO_3$ mit Oxalsäure im Verhältnis von 2:9 Mol im Wasserbad auf 70°. Schacherl[437]) empfiehlt für eine regelmäßige Gasentwicklung Zusatz von verdünnter H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4 auf 2 Vol. H_2O).

Nach Bray[415]) erhitzt man am besten 40 g $KClO_3$ und 150 g $(COOH)_2$ mit 20 cm³ Wasser bei 60°, wodurch man einen regelmäßigen Strom chlorfreien (was bei der ersten Methode nicht der Fall ist), aber CO_2-haltigen Chlordioxyds erhält. Mit Wasser von 0° ergibt das Gas eine Lösung von ClO_2, die nur sehr wenig HCl und $HClO_3$ enthält.

3. $HClO_3$ und verdünnte HCl liefern neben freiem Chlor auch ClO_2, und zwar um so mehr, je kleiner die Cl'-Ionenkonzentration gehalten wird (vgl. S. 179[438]).

Leitet man das nach Methode 1 oder 2 hergestellte ClO_2 in Wasser, so erhält man Lösungen, die HCl, HClO, $HClO_3$, Cl_2 und ClO_2 enthalten können. Bray hat derartige Lösungen genau auf ihren Gehalt an HCl und $HClO_3$ geprüft und fand nur ziemlich kleine Konzentrationen dieser Stoffe. Der Chlorgehalt von Lösungen, die nach der Methode von Calvert und Davies hergestellt waren, ergab sich zu 0,5—0,1 Äqu. auf 100 Mole ClO_2, nach der $KClO_3$—H_2SO_4-Methode zu 2,2—5,4 auf 100 Mole ClO_2, wobei der Cl_2-Gehalt mit der Dauer der Einwirkung der H_2SO_4 wächst.

Physikalische Eigenschaften. Chlordioxyd ist ein schweres Gas von intensiv gelber Farbe und einem scharfen, durchdringenden Geruch. Seine Dichte in bezug auf Luft ist 2,330; die theoretische Dichte nach der Formel ClO_2 ist 2,328. Die Molekularformel ClO_2 ergab sich aus der Analyse Gay-Lussacs, der ClO_2 durch Wärme zersetzte, das Chlor mit Natronlauge absorbierte und aus 1 Vol. Gas 1 Vol. O_2 erhielt; das Verhältnis von Cl:O wurde beim Hindurchleiten von SO_2 durch eine wässerige ClO_2-Lösung aus der gebildeten HCl und H_2SO_4 bestimmt. Pebal bestätigte die Formel ClO_2, indem er feststellte, daß 2 Vol. ClO_2 nach der Explosion 1 Vol. Cl_2 und 2 Vol. O_2 liefern, sowie durch die Dichtemessungen.

Dixon und Harker[439]) bestimmten die Explosionsgeschwindigkeit in Gemischen von 53,5 Proz. ClO_2 und 46,5 Proz. O_2 zu 1065 m/Sekunde, in Gemischen von 64 Proz. ClO_2 und 36,0 Proz. O_2 zu 1126 m/Sekunde.

Nach Gernez[440]) zeigt gasförmiges ClO_2 deutliche Absorptionsstreifen im Violett und Blau.

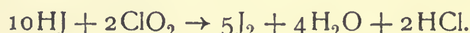
In einer Kältemischung kondensiert sich ClO_2 zu einer lebhaft roten[441]) Flüssigkeit von der Dichte 1,5[442]). Violett und Blau werden von der Flüssigkeit ganz absorbiert[440]). Der Siedepunkt liegt nach Pebal bei 9°, nach Schacherl[437]) bei 9,9° unter 731 mm Hg.

In einer Ätherkohlensäuremischung erstarrt flüssiges ClO_2 zu spröden, orangegelben Kristallen. Der Schmelzpunkt ist —76° (Faraday[443])).

Chemische Eigenschaften. ClO_2 ist ein sehr unbeständiger Stoff, der sehr heftig in Chlor und Sauerstoff zerfällt. Die Explosion tritt z. B. beim Erwärmen auf etwa 60° (Millon) oder vermittelst des elektrischen Funkens ein. Bei gewöhnlicher Temperatur rufen Spuren von organischen Stoffen Explosionen hervor.

Im Lichte zersetzt ClO_2 sich langsam. Fehlt jeder reduzierende Stoff, oder ist ClO_2 mit Luft, CO_2 oder Cl_2 gemischt, so tritt kaum Explosion ein.

ClO_2 ist ein starkes Oxydations- und Chlorierungsmittel. Mit 5 Vol. Wasserstoff gemischt, explodiert es unter H_2O- und HCl-Bildung durch Zündung mittels des elektrischen Funkens oder in Gegenwart von Pt-Schwamm. ClO_2 explodiert auch mit S und P. Als Vorlesungsversuch bekannt ist die Verbrennung von P oder S, Zucker, Harz unter Wasser durch $KClO_3$ und H_2SO_4. Mit Brom und Jod tritt keine Reaktion ein[444]), mit HJ reagiert es nach:



$$10\,HJ + 2\,ClO_2 \rightarrow 5\,J_2 + 4\,H_2O + 2\,HCl.$$

Flüssiges ClO_2 läßt sich bei Fernhaltung oxydierbarer Stoffe ohne Explosion destillieren (Schacherl). Mit festem Alkali reagiert es unter heftiger Explosion zu Chlorat und Chlorit.

Wässerige Lösung. ClO_2 löst sich in Wasser ohne Hydrolyse auf; das Molekulargewicht bleibt dabei normal, wie sowohl aus der Verteilung des ClO_2 zwischen Wasser und CCl_4 als auch aus Gefrierpunktserniedrigungen gefolgert werden kann (Bray[415])).

Die Verteilungskoeffizienten $\frac{C_{CCl_4}}{C_{H_2O}} = \mu$ bei 0° und bei 25° enthält die folgende Tabelle.

Mol/l in der wässerigen Phase	0° μ	Mol/l in der wässerigen Phase	25° μ
0,164	1,270	0,121	1,69
0,123	1,270	0,102	1,66
0,122	1,268	0,103	1,67
0,060	1,224	0,057	1,65
0,046	1,210	0,035	1,66
0,033	1,210	0,029	1,63
0,010	1,180	0,0070	1,61
0,0060	1,174	0,0041	1,60
0,0040	1,15	0,0030	1,60
0,0016	1,17		

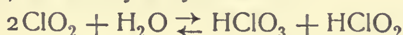
Einfluß von H_2SO_4 { in 0,453 n Lös. (a), in 0,111 n Lös. (b).

Mol/l in der wässerigen Phase	μ	μ ber. für wässerige Lös.	Mol/l in der wässerigen Phase	μ	μ ber. für wässerige Lös.
(a) 0,197	1,356	(1,28)	0,160	1,75	(1,68)
(b) 0,0282	1,226	(1,20)	0,021	1,63	(1,63)

Einfluß des ClO_3'-Ions ($KClO_3$ in 0,070 n Lös.)
Bei 0° $c_{H_2O} = 0{,}029$ Mol/l . . . . $\mu = 1{,}219$ (1,20)

Einfluß des Cl'-Ions (KCl in 0,1 n Lös.)
Bei 0° $c_{H_2O} = 0{,}029$ Mol/l . . . . $\mu = 1{,}216$ (1,20)

Der Verteilungskoeffizient ändert sich nur um 10 Proz. mit der Verdünnung, während die Konzentration in der wässerigen Phase um das Hundertfache abnimmt, deshalb ist der Molekularzustand in beiden Lösungen gleich und die wässerige Lösung praktisch nicht dissoziiert. Da auch H'- und ClO_3'-Ion keinen Einfluß haben, so ist Hydrolyse nach:



$$2ClO_2 + H_2O \rightleftarrows HClO_3 + HClO_2$$

auszuschließen.

Den Gefrierpunkt von ClO_2-Lösungen, die durch Lösen von flüssigem ClO_2 in Wasser bei 0° hergestellt waren, fand Bray wie folgt:

Chlordioxyd-konzentration J-Äqu. (= 1/5 Mol)/l	Erniedrigung gefunden	Korrektion für anwesende Säuren (HCl, $HClO_3$)	Erniedrigung korrigiert	Berechnet für ClO_2
0,382	0,170	0,009	0,161	0,141
0,426	0,200	0,012	0,188	0,158
0,498	0,230	0,002	0,228	0,178
0,531	0,223	0,002	0,221	0,196
0,657	0,400	0,095	0,305	0,240
1,035	0,460	0,005	0,455	0,383
1,092	0,470	0,005	0,465	0,404
2,023	0,810	0,009	0,801	0,750
Kryohydratischer Punkt:				
2,00	0,800	0,010	0,790	0,740

Die Genauigkeit dieser Ergebnisse reicht zur Entscheidung für die Molekularformel ClO_2 aus.

Löslichkeit. Gasförmiges ClO_2 löst sich leicht in Wasser; bei 4° absorbiert 1 Vol. H_2O 20 Vol. ClO_2 (Millon[126]). Eine solche Lösung

muß, wie man aus Angaben von Bray (vgl. unten) schließen kann, an festem Chlordioxydhydrat übersättigt sein.

Bei Temperaturen unterhalb 18,2° läßt sich nämlich aus ClO_2 und Wasser ein gelbes Chlordioxydhydrat gewinnen. Seine Analyse ist sehr schwierig; nach Bray dürfte ihm die Formel $ClO_2 \cdot 8H_2O$ ($\pm 1 H_2O$) zukommen (Bray[415]), Brandau[432])).

Die Stabilitätsbedingungen des Hydrats folgen aus Löslichkeitsbestimmungen von Bray am Hydrat und am flüssigen Dioxyd.

Löslichkeit des Chlordioxydhydrats Kurve BC			Löslichkeit des flüssigen Chlordioxyds Kurve DC		
	Temp.	Konzentration		Temp.	Konzentration
Kryohydratischer Punkt B	— 0,79°	0,400 molar		+ 1,0°	> 1,61 molar
	0,0°	0,409 „		10,7°	1,73 „
	+ 1,0°	0,437 „		14,0°	> 1,60 „
	5,7°	0,624 „	Umwandlungspunkt C	18,2°	1,6 „ (extrapoliert)
	10,0°	0,890 „			
	15,3°	1,29 „			
Umwandlungspunkt C	18,2°	1,6 „ (extrapoliert)			

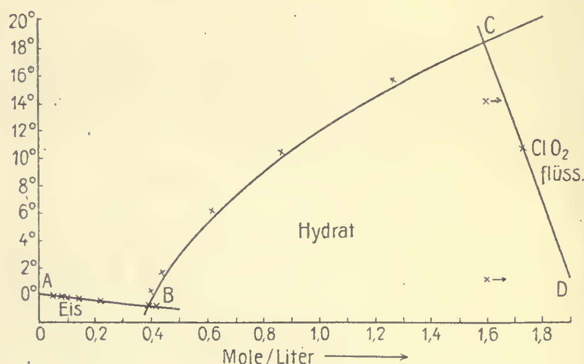


Fig. 2.

Das beigefügte Diagramm veranschaulicht die Verhältnisse.

Der kryohydratische Punkt zwischen Eis und ClO_2-Hydrat liegt bei — 0,79°.

Die Löslichkeit des flüssigen ClO_2 ist unter 18,2° größer als die des Hydrats, die an flüssigem ClO_2 gesättigten Lösungen sind also hier in bezug auf Hydrat übersättigt. Bei 18,2° sind die Löslichkeiten gleich, es bestehen flüssiges ClO_2, Hydrat, Lösung und Dampf nebeneinander (Quadrupelpunkt). Bei 18,2° liegt also der Umwandlungspunkt von Hydrat in flüssiges ClO_2. Unterhalb 18,2° ist das Hydrat beständig, oberhalb 18,2° flüssiges ClO_2 (natürlich unter Druck, da es sonst siedet).

Die Löslichkeit des flüssigen ClO_2 nimmt mit steigender Temperatur ab, die des Hydrats zu. Die Verhältnisse erinnern sehr an diejenigen, die Roozeboom[445]) bei den Hydraten des Cl_2 und Br_2 gefunden hat.

Bray konnte auch die Bildung einer weißen Verbindung von ClO_2-Hydrat mit CCl_4 beobachten, wie sie analog für Chlor Jakowkin gefunden hat.

Konzentrierte wässerige Lösungen von ClO_2 sind tiefgelb und haben ein mit dem des flüssigen ClO_2 identisches Absorptionsspektrum.

Durch Elektrolyse wässeriger ClO_2-Lösungen bildet sich $HClO_4$, an der Anode entwickelt sich etwas Cl_2 und O_2, an der Kathode etwas Wasserstoff während der übrige wohl zur Reduktion von ClO_2 verbraucht wird.

Die Zersetzlichkeit von ClO_2-Lösungen wurde von Bray eingehend untersucht. Im Dunkeln und bei 0° halten sich reine ClO_2-Lösungen sehr lange, so daß erst nach mehreren Wochen wenige Prozente ClO_2 in $HClO_3$ und HCl zersetzt sind. ClO_3'-Ion beeinflußt, ebenso wie $H^{\cdot}$-Ion in mäßigen Konzentrationen, die Zersetzung nicht.

Bei Anwesenheit von größeren Mengen Chlorion wird die Reaktion:



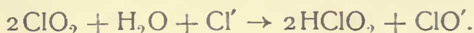
$$6ClO_2 + 3H_2O \rightarrow 5HClO_3 + HCl$$

in ihrem Verlaufe sehr beschleunigt.

Lösungen von etwa 0,15 Mol ClO_2 im Liter, die ohne Anwesenheit von Cl'-Ion in 5 Wochen im Dunkeln und bei 0° nur eine Zersetzung von etwa 2 Proz. zeigen, sind bei Normalgehalt von Cl'-Ion in derselben Zeit schon zu 70 Proz., bei 60° schon in etwa 5 Stunden im selben Maße nach obiger Gleichung zersetzt. Die Zersetzung folgt bei Anwesenheit von Cl'-Ion der Geschwindigkeitsgleichung:

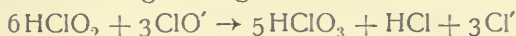
$$-\frac{d(ClO_2)}{dt} = K[ClO_2]^2[Cl'].$$

Geschwindigkeitsbestimmend wäre danach die Reaktion:



$$2ClO_2 + H_2O + Cl' \rightarrow 2HClO_2 + ClO'.$$

Wie der weitere, jedenfalls sehr rasche kinetische Verlauf der Folgereaktionen nach der Gesamtgleichung:



$$6HClO_2 + 3ClO' \rightarrow 5HClO_3 + HCl + 3Cl'$$

zu denken ist, läßt sich bis jetzt nicht angeben; nur so viel ist bekannt, daß $HClO_2$ bei Gegenwart von Cl'- und ClO'-Ion sich rasch zersetzt.

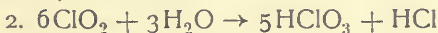
Platiniertes Platin bewirkt Zersetzung im gleichen Sinn wie Chlorion.

Bei Anwesenheit von Chlor ist der Reaktionsverlauf wiederum ein anderer. Es tritt dann die Reaktion:



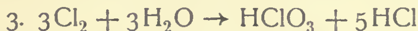
$$1.\ ClO_2 + \tfrac{1}{2}Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO_3 + HCl$$

ein, die von den Nebenreaktionen:



$$2.\ 6ClO_2 + 3H_2O \rightarrow 5HClO_3 + HCl$$

(beschleunigt durch das in 1 entstandene Cl'-Ion) und



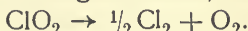
$$3.\ 3Cl_2 + 3H_2O \rightarrow HClO_3 + 5HCl$$

begleitet ist. Reaktion 3 ist eine Chlorhydrolyse, die durch Pt[446]) und ClO_2 beschleunigt wird.

Die Hauptreaktion 1 ist umkehrbar. Das Gleichgewicht scheint unter gewöhnlichen Umständen und bei Anwendung stöchiometrischer Mengen so zu liegen, daß kleine Mengen $HClO_3$ und HCl mit großen Mengen ClO_2 und Cl_2 im Gleichgewicht stehen.

Schacherl und Bray[438]) haben die umgekehrte Reaktion von $HClO_3$ und HCl dadurch erzielt, daß sie auf $KClO_3$ und KCl verdünnte H_2SO_4 einwirken ließen.

Mit wachsender Temperatur steigt die Geschwindigkeit aller erwähnten Zersetzungsreaktionen. Oberhalb 60° tritt noch eine neue Reaktion auf, die bei 100° ganz im Vordergrund steht, nämlich:

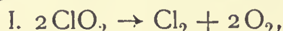


$$ClO_2 \rightarrow {}^1/_2 Cl_2 + O_2.$$

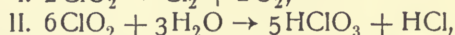
Durch Folgereaktionen entstehen dabei noch kleine Mengen $HClO_3$ und HCl. Doch geht die Zersetzung selbst bei 100° im Dunkeln nicht so rasch vor sich, daß nicht noch nach einigen Stunden merkliche ClO_2-Mengen vorhanden wären.

Im Sonnenlicht wird die Zersetzung der ClO_2-Lösungen bei allen Temperaturen sehr beschleunigt (Popper[447]), Bray)).

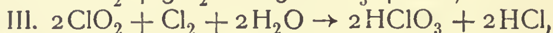
Wie man sieht, ist der Zerfall einer ClO_2-Lösung ein sehr komplizierter Vorgang. Es sind folgende Reaktionen in Betracht zu ziehen:



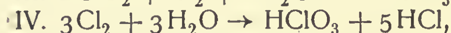
I. $2ClO_2 \rightarrow Cl_2 + 2O_2$,



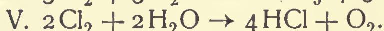
II. $6ClO_2 + 3H_2O \rightarrow 5HClO_3 + HCl$,



III. $2ClO_2 + Cl_2 + 2H_2O \rightarrow 2HClO_3 + 2HCl$,



IV. $3Cl_2 + 3H_2O \rightarrow HClO_3 + 5HCl$,



V. $2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow 4HCl + O_2$.

Reaktion IV und V sind im Prinzip hydrolytische Umsetzungen des Chlors, bei denen die primär entstehende unterchlorige Säure, je nach der Art der anwesenden Katalysatoren, in $HClO_3$ und HCl oder in HCl und O_2 sich zersetzt.

I wird durch höhere Temperatur und Sonnenlicht beschleunigt,
II durch Anwesenheit von Cl′-Ion oder Platin,
III durch Anwesenheit von Chlor,
IV durch Pt oder ClO_2,
V durch Licht.

Über die Zersetzung von ClO_2 in alkalischen Lösungen siehe S. 167.

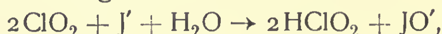
ClO_2 ist ein sehr starkes Oxydationsmittel. Es wird primär zur Chloritstufe, also zu ClO_2'-Ion reduziert, wofür Bray zahlreiche experimentelle Beweise anführt.

Bei der Einwirkung von ClO_2 auf Jodion[415]) findet in neutralen oder nahezu neutralen (Hydrocarbonatlösungen) quantitativ die Reaktion statt:

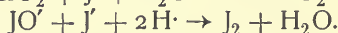


$$ClO_2 + J' \rightarrow ClO_2' + J.$$

Diese dürfte in der folgenden Weise verlaufen:



$$2ClO_2 + J' + H_2O \rightarrow 2HClO_2 + JO',$$



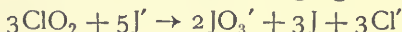
$$JO' + J' + 2H^{\cdot} \rightarrow J_2 + H_2O.$$

Wenn die H·-Ionenkonzentration etwas größer ist (Spuren starker Säuren, oder Natriumacetat + Essigsäure), wird die Folgereaktion:



$$3ClO_2' + 2J' \rightarrow 2JO_3' + 3Cl'$$

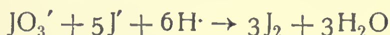
beschleunigt, so daß dann nur der Gesamtvorgang:



$$3ClO_2 + 5J' \rightarrow 2JO_3' + 3J + 3Cl'$$

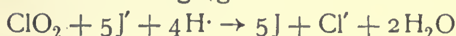
beobachtet wird.

Bei noch größerer H·-Konzentration (beim Ansäuern) verläuft die weitere Folgereaktion:



$$JO_3' + 5J' + 6H^{\cdot} \rightarrow 3J_2 + 3H_2O$$

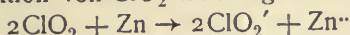
so rasch, daß nur der Gesamtvorgang:



$$ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} \rightarrow 5J + Cl' + 2H_2O$$

zur Geltung kommt.

Bei der Reaktion von ClO_2-Lösung mit Zink spielt sich die Reaktion:



$$2ClO_2 + Zn \rightarrow 2ClO_2' + Zn^{\cdot\cdot}$$

ab, die schneller verläuft als die dann folgende Reaktion:



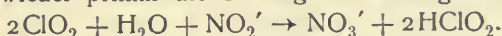
$$ClO_2' + 2Zn \rightarrow Cl' + 2ZnO.$$

Die Reaktion zwischen ClO_2 und $NaNO_2$ soll nach Brandau[432]) nach der Gleichung:



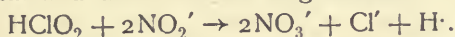
$$2ClO_2 + H_2O + 5NO_2' \rightarrow 2Cl' + 5NO_3' + 2H^{\cdot}$$

vor sich gehen. Dies ist aber nicht richtig; zur Oxydation von Nitrit werden weit größere Mengen ClO_2 benötigt, als obiger Gleichung entsprechen. Es tritt nach Bray wieder primär die Bildung von chloriger Säure ein:



$$2ClO_2 + H_2O + NO_2' \rightarrow NO_3' + 2HClO_2.$$

Auf dieser Stufe bleibt die Reaktion stehen, wenn man in hydrocarbonat-kohlensaurer Lösung, in der $HClO_2$ beständig ist, arbeitet. Beim Ansäuern tritt Gelbfärbung ein und dann erst die Folgereaktion:



$$HClO_2 + 2NO_2' \rightarrow 2NO_3' + Cl' + H^{\cdot}.$$

Als Nebenreaktion entsteht aus $HClO_2$ noch durch Selbstzersetzung $HClO_3$. Titration mit KNO_2 ist für ClO_2 also nicht brauchbar.

Ähnlich dürfte die Reaktion zwischen ClO_2 und $FeSO_4$ verlaufen, von der Garzarolli-Thurnlackh annahm, daß sie nach der Gleichung:



$$ClO_2 + 5Fe^{\cdot\cdot} + 4H^{\cdot} \rightarrow Cl' + 5Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2H_2O$$

vor sich gehe. Auch hier wird mehr ClO_2 verbraucht als obiger Gleichung entspricht, und es wurde $HClO_3$, das $FeSO_4$ in der Kälte nicht weiter oxydiert, isoliert. Also dürfte auch hier primär $HClO_2$ entstehen, das in eine höhere Oxydationsstufe ($HClO_3$) und eine niedere (HCl) zerfällt.

Auch die Reaktion zwischen ClO_2 und Natriumarsenit findet nicht, wie man erwarten könnte, quantitativ nach der Gleichung:



$$2ClO_2 + H_2O + 5H_3AsO_3 \rightarrow 5H_3AsO_4 + 2HCl$$

statt, sondern es entsteht aus der Zwischenstufe $HClO_2$ Chlorat, das nicht weiter oxydiert.

SO_2 wird durch ClO_2-Lösungen zu H_2SO_4 oxydiert. $KMnO_4$ oxydiert ClO_2-Lösung nach der Gleichung:

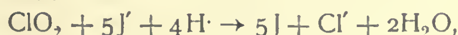


$$3ClO_2 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + KClO_3 + 2HClO_3$$ [448]).

Farbstoffe, wie Lackmus und Indigo, werden von ClO_2 entfärbt.

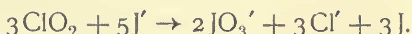
Nichtwässerige Lösungen. ClO_2 in H_2SO_4. Konzentrierte H_2SO_4 nimmt bei -18^0 20 Vol. ClO_2 auf, färbt sich beim Herausheben aus der Kältemischung rot und entwickelt bei Zimmertemperatur ein Gemenge aus ClO_2, Cl_2 und O_2. Es tritt daher auch bei der Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 auf $KClO_3$ (vgl. S. 169) eine teilweise Zersetzung des entstehenden ClO_2 ein.

Analytisches. Bei der Analyse von ClO_2-Lösungen kommen die Stoffe und Ionenarten ClO_2, Cl_2, ClO_3', ClO_2', ClO', Cl' in Frage. ClO_2 und Cl_2 werden vermöge ihrer Flüchtigkeit durch einen Luftstrom von den übrigen Stoffen getrennt, in saurer KJ-Lösung absorbiert und das ausgeschiedene Jod titriert. Das Verhältnis zwischen ClO_2 und Cl_2 wird durch eine zweite Titration in neutraler KJ-Lösung bestimmt. Denn in saurer Lösung wirkt ClO_2 (vgl. oben) nach:



$$ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} \rightarrow 5J + Cl' + 2H_2O,$$

in neutraler Lösung nach



$$3\,ClO_2 + 5\,J' \rightarrow 2\,JO_3' + 3\,Cl' + 3\,J.$$

Die in saurer Lösung ausgeschiedene J-Menge verhält sich zu der in neutraler angenähert wie 5:1 (genauer ergab sich 4,8:1), während für Cl_2 die Titration beidemal dasselbe gibt.

ClO_2'-Ion wird durch Jodtitration in saurer Lösung bestimmt:



$$ClO_2' + 4\,J' + 4\,H^{\cdot} \rightarrow 4\,J + Cl' + 2\,H_2O.$$

Zur Bestimmung von ClO_3', bzw. für $ClO_3' + ClO_2' + ClO'$ oder für $HClO_3 + ClO_2 + Cl_2$ dient Titration mit $FeSO_4$. Näheres siehe bei Bray[415]).

Chlorsäure, $HClO_3$. Mol.-Gew. 84,47.

$KClO_3$ wurde 1786 von Berthollet[449]) durch Einleiten von Chlor in heiße Kalilauge gewonnen. Gay-Lussac[450]) erhielt 1814 die freie Säure in Lösung.

Die Salze der Chlorsäure, die Chlorate, insbesondere $KClO_3$ und $Ba(ClO_3)_2$, werden in der Sprengstoff- und Zündwarenindustrie sowie in der Feuerwerkerei in großem Maße gebraucht. $KClO_3$ dient auch als Arzneimittel und zur Darstellung von Sauerstoff im Laboratorium.

In der analytischen Praxis kann Chlorsäure im Gemisch mit Salzsäure zur Zerstörung organischer Stoffe Verwendung finden[451]).

Darstellung. Chlorsäure ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Man gewinnt solche Lösungen im allgemeinen aus dem leicht löslichen Ba-Salz durch Zusatz von Schwefelsäure. Um, vom Kaliumchlorat ausgehend, zur freien Säure zu gelangen, benutzt man folgende beiden Verfahren.

1. Man gibt zu heißer, konzentrierter $KClO_3$-Lösung H_2SiF_6 im Überschuß und fällt so das Kaliumion als K_2SiF_6; die filtrierte Flüssigkeit enthält $HClO_3$ und etwas H_2SiF_6. Man neutralisiert mit $Ba(OH)_2$, und behält dabei $Ba(ClO_3)_2$ in Lösung, während $BaSiF_6$ ausfällt und abfiltriert wird. Nun fällt man aus der Flüssigkeit durch tropfenweisen Zusatz von H_2SO_4 das Ba aus und behält reine $HClO_3$ zurück.

2. Nach Böttger[452]) führt man das Kaliumsalz zuerst ins Natriumsalz über. Zu diesem Zweck mischt man eine Lösung von saurem Natriumtartrat mit einer heißen Lösung der entsprechenden Menge $KClO_3$; nach dem Erkalten wird vom ausgeschiedenen Weinstein abfiltriert, die $NaClO_3$-Lösung bei etwa 50^0 mit Oxalsäurelösung behandelt und die Abscheidung des Natriumoxalats durch eine Kältemischung befördert. Man neutralisiert die freie Chlorsäure mit $BaCO_3$ und erhält beim Eindampfen schöne Kristalle von $Ba(ClO_3)_2$. Aus einer kalten Lösung dieser Kristalle wird wieder mit H_2SO_4 das Ba entfernt und die wässerige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über H_2SO_4 bis zum Beginn der Zersetzung konzentriert.

Außerdem entsteht $HClO_3$ noch bei vielen Reaktionen (s. o.) durch Oxydation oder Zerfall von $HClO$ und $HClO_2$.

Physikalische Eigenschaften. Die im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck unterhalb 40^0 konzentrierte $HClO_3$-Lösung ist dicklich, von stark saurem Geschmack, farblos und in der Kälte geruchlos; erwärmt riecht sie stechend wie HNO_3.

Das spezifische Gewicht d_{14}^{14} einer 19,00 proz. Säure ist 1,128, einer 23,82 proz. 1,161, einer 39,98 proz. 1,262 (Kämmerer[453])).

Die Dichte einer Lösung d_{25}^{25}, die $^1/_2$ Mol in 1 kg Lösung enthält, bestimmte Ruppin[454]) zu 1,0233; Reyher[455]) fand

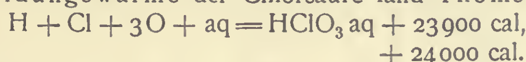
für	1	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$ Mol/l
d_{25}^{25}	1,0485	1,0244	1,0126	1,0064.

Für die spezifische Zähigkeit wässeriger $HClO_3$-Lösungen bei 25° (bezogen auf Wasser von 25°) fand Reyher[455]) bei den Konzentrationen

1	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$ Mol/l
1,0520	1,0255	1,0145	1,0059.

$HClO_3$-Lösungen können durch Abkühlen auf —20° nicht zum Kristallisieren gebracht werden, sie werden nur dickflüssiger.

Für die Bildungswärme der Chlorsäure fand Thomsen[456,457]):



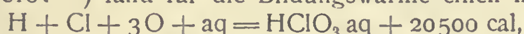
$$H + Cl + 3O + aq = HClO_3\,aq + 23900 \text{ cal},$$
$$+ 24000 \text{ cal}.$$

Dem ersteren Wert liegt die Wärmetönung zugrunde, die bei der Reduktion von $HClO_3$ mit SO_2 auftritt, dem zweiten unter anderem die Zersetzungswärme von $KClO_3$:



$$KClO_3 = KCl + 3O + 9700 \text{ cal}.$$

Berthelot[458]) fand für die Bildungswärme einen niedrigeren Wert:



$$H + Cl + 3O + aq = HClO_3\,aq + 20500 \text{ cal},$$

und zwar auf Grund der Wärmetönung, die bei der Reduktion von Bariumchlorat mit SO_2 auftritt.

Aus dem zweiten von Thomsen angegebenen Wert für die Bildungswärme folgt:



$$2Cl + 5O + aq = 2HClO_3 - 2 \times 10200 \text{ cal}.$$

Die Neutralisationswärme in verdünnter Lösung ist 13800 cal, entsprechend dem Werte bei allen starken Säuren. Hieraus sowie noch deutlicher aus dem elektrischen Leitvermögen geht hervor, daß die Chlorsäure eine sehr starke Säure ist. Die Molarleitfähigkeiten bei 25° betragen nach Ostwald[459]):

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024 l/Mol
Λ	353	364	373	381	387	391	399	402	402	402.

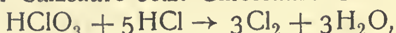
Danach beurteilt, ist bereits die 0,5 n Lösung zu 88 Proz. ionisiert. Dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorcht die Chlorsäure nicht, dagegen mit einiger Annäherung der empirischen Rudolphischen Formel[460,461]).

Chemisches Verhalten. Die Lösung der Chlorsäure läßt sich nur bis zu einem gewissen Grade ohne Zersetzung konzentrieren. Setzt man die Einengung der Lösung über das Konzentrationsverhältnis $1\,HClO_3 : 7\,H_2O$ fort, so tritt Zersetzung unter Entbindung von Cl_2 und O_2 und Bildung von Überchlorsäure in der Lösung ein, und zwar langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen[453,462]). Nur verdünnte Lösungen der Säure sind also beständig.

Chlorsäure übt energische Oxydationswirkungen aus und geht dabei meist in HCl über. Bor wird von ihr oxydiert. Fe und Zn lösen sich unter H_2-Entwicklung, bei Gegenwart von H_2SO_4 aber reduzieren sie $HClO_3$ zu HCl. Mit fein verteiltem Al gelingt es, $HClO_3$ quantitativ in HCl überzuführen[474]).

Mit Br gibt Chlorsäure nur Spuren von $HBrO_3$, Jod verwandelt sie leicht in HJO_3[453]). Mit JCl und JCl_3 gibt sie in der Wärme HJO_3 und Cl_2[463]), mit H_2S erhält man H_2O, S, Cl_2 und H_2SO_4[464]). H_2SO_3 wird zu H_2SO_4 oxydiert, PH_3 und H_3PO_3 gehen in H_3PO_4 über.

Mit konzentrierter Salzsäure setzt Chlorsäure Chlor in Freiheit:



$$HClO_3 + 5HCl \rightarrow 3Cl_2 + 3H_2O,$$

allerdings erst in der Wärme, während die analoge Jodat-Jodidreaktion bekanntlich sehr leicht vonstatten geht (näheres siehe S. 179).

Mit konzentrierter H_2SO_4 zerfällt $HClO_3$, wie bei ClO_2 erwähnt, schon bei gewöhnlicher Temperatur in ClO_2 unter gleichzeitiger Entwicklung von Chlor und Sauerstoff.

Organische Substanzen werden heftig oxydiert. Alkohol und Äther werden unter Chlorentwicklung in Essigsäure verwandelt. Filtrierpapier, mit einer konzentrierten $HClO_3$-Lösung getränkt, entflammt bald. $HClO_3$ entfärbt Indigo und auch Lackmus.

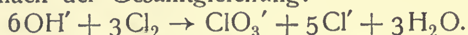
Die Geschwindigkeit der Reduktion der Chlorsäure durch reduzierende Stoffe, ja sogar überhaupt der merkliche Eintritt einer Reaktion ist vielfach von der Anwesenheit von Katalysatoren abhängig. So wird Chlorsäure in verdünnter Lösung von Natriumamalgam nicht merklich reduziert, wohl aber in Gegenwart anderer starker Säuren[475, 476]). Die Reduktion durch Ferrosulfat wird ebenfalls durch die starken Mineralsäuren sowie durch die drei Chloressigsäuren und Benzolsulfosäure, ferner durch Chlorate beschleunigt, durch Na_2SO_4 und K_2SO_4 aber gehemmt. Ähnliches gilt für die an sich sehr langsame Reduktion mit Methylalkohol (Enfield[476])).

Analytisches. Man erkennt $HClO_3$ durch die Cl_2-Entwicklung mit HCl in der Wärme, durch Entfärbung des Indigo und durch Farbenreaktionen. Mit Brucin und konzentrierter H_2SO_4 erhält man eine Rotfärbung; durch $SnCl_2$ verschwindet die Färbung zum Unterschied von der Reaktion mit HNO_3[465]). Mit Anilinsulfat und konzentrierter H_2SO_4 bekommt man Blaufärbung[452, 466]), mit Resorcin eine sehr empfindliche Grünfärbung[467]).

Quantitativ bestimmt man $HClO_3$ gravimetrisch durch Reduktion mit $FeSO_4$ oder Zn zu HCl und Fällung als AgCl, maßanalytisch durch Reduktion mit überschüssigem $FeSO_4$ in der Hitze und Rücktitration mit $KMnO_4$, oder durch Erhitzen mit HCl, Auffangen des entwickelten Cl_2 in KJ-Lösung und Titration des entbundenen Jods mit Thiosulfat.

Salze der Chlorsäure, Chloration. Die Darstellung der Chlorate läuft im wesentlichen auf eine anfängliche Darstellung von Hypochloriten hinaus, aber unter Bedingungen, bei denen sich das Hypochlorit gemäß der S. 162f. behandelten Reaktion in Chlorat und Chlorid zersetzt.

Man gewinnt daher Chlorate durch Einwirkung von Chlor auf freie Basen oder Alkali- und Erdalkalicarbonate in der Wärme. Der Vorgang verläuft nach der Gesamtgleichung:

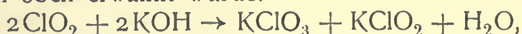


$$6OH' + 3Cl_2 \rightarrow ClO_3' + 5Cl' + 3H_2O.$$

Von 6 Atomen elementaren Chlors nimmt also, wie man sich auch vorstellen kann, eines fünffache positive Ladung an, während fünf von ihnen in den einwertig negativen Zustand übergehen.

Auch die elektrolytische Gewinnung des Chlorats erfolgt über die Zwischenstufe des Hypochlorits (näheres vgl. S. 201).

Ferner entsteht Chlorat neben Chlorit bei der Einwirkung von Alkali auf ClO_2, wie schon oben erwähnt wurde:



$$2ClO_2 + 2KOH \rightarrow KClO_3 + KClO_2 + H_2O,$$

und vielfach durch Oxydation und Zersetzung von ClO_2 und $HClO_2$.

Physikalisch-chemische Eigenschaften. ClO_3'-Ion ist ein farbloses Ion von großer Elektroaffinität. Diese kommt in der großen Löslich-

keit aller Chlorate zum Ausdruck. Selbst das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich.

Die Ionenbeweglichkeit des ClO_3'-Ions in Wasser bei 18° ist nach Kohlrausch $l_{18} = 55{,}0$, der Temperaturkoeffizient

$$\alpha_{18} = \left(\frac{1}{l}\frac{dl}{dt}\right)_{18} = 0{,}0215.$$

Chemisches Verhalten und Stabilität. Unter der Einwirkung von Salzsäure erleiden Chlorsäurelösungen bei höherer Temperatur (70°) langsame Zersetzung unter Cl_2-Entwicklung. Sand[468]) sieht in dieser Reaktion eine Umkehr der Chlorhydrolyse und nimmt dementsprechend die Gesamtgleichung:



$$ClO_3' + 5Cl' + 6H^{\cdot} \rightarrow 3Cl_2 + 3H_2O$$

an, die er sich über die beiden Stufen:

$$1.\ ClO_3' + 2Cl' + 2H^{\cdot} \rightarrow ClO' + 2HClO \text{ und}$$
$$2.\ HClO + H^{\cdot} + Cl' \rightarrow Cl_2 + H_2O$$

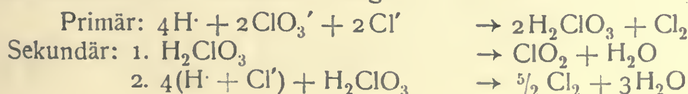
verlaufend denkt. Die Reversibilität von 2. ist nach den Untersuchungen von Jakowkin (S. 156), die inverse Reaktion von 1. durch kinetische Untersuchungen von Foerster und Jorre (S. 162f.) sichergestellt worden, so daß der obige Ansatz in der Tat eine gewisse Wahrscheinlichkeit hat. Sand glaubte ferner aus kinetischen Messungen schließen zu können, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des anwesenden Chlors und proportional dem Produkt $[ClO_3'][Cl']^2[H^{\cdot}]^2$, also von der fünften Ordnung ist. Daraus mußte er folgern, daß die Reaktion unter den gewählten Versuchsbedingungen praktisch ganz einseitig nach der Chlorseite verläuft, daß die Reaktion 1. langsam vor sich geht und die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges regelt, während das nach 1. gebildete HClO nach 2. rasch und praktisch vollständig beseitigt wird.

Diese einfache Darstellung der Chlorat-Salzsäure-Reaktion ist jedoch nach Luther und Mc Dougall[469]) sicher nicht zutreffend. Entgegen dem Befund von Sand wird die Reaktion durch Chlor merklich beeinflußt; reaktionskinetische Versuche, bei denen ein Entweichen des gebildeten Chlors vermieden wurde, bei 75° ließen sich gut nach der Formel

$$\frac{d[Cl_2]}{dt} = k\frac{[ClO_3'][H^{\cdot}]^2[Cl']^3}{\sqrt{[Cl_2]}}$$

darstellen. k hatte bei 75° den Wert $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ (die Zeit in Minuten gemessen).

Nach den oben (S. 173ff.) erwähnten Untersuchungen von Bray[415]) liegt die Vermutung nahe, daß bei der Reduktion von $HClO_3$ nicht sogleich HClO, sondern $HClO_2$ oder ClO_2 als Zwischenprodukt auftreten. ClO_2 konnte in der Tat von Luther und Mc Dougall in einem durch das Reaktionsgemenge hindurchgeschickten Luftstrom nachgewiesen werden. Bei geringen Cl'-Konzentrationen (wenig HCl) wird viel ClO_2 gebildet, bei großen nur sehr wenig. Daraus schließen Luther und Mc Dougall, daß ClO_2 nicht primär entsteht, sondern in einer Folgereaktion aus einem flüchtigen ClO_2-Derivat, das mit HCl Chlor entwickelt, wahrscheinlich der bisher nicht isolierten Unterchlorsäure H_2ClO_3, deren Anhydrid ClO_2 ist; das vollständige Reaktionsbild wäre also nach Luther und Mc Dougall:



Primär: $4H^{\cdot} + 2ClO_3' + 2Cl' \rightarrow 2H_2ClO_3 + Cl_2$

Sekundär: 1. $H_2ClO_3 \rightarrow ClO_2 + H_2O$

2. $4(H^{\cdot} + Cl') + H_2ClO_3 \rightarrow {}^5/_2\,Cl_2 + 3H_2O$

Bei wenig Cl'-Ion überwiegt 1., bei viel Cl'-Ion (viel HCl) 2., so daß dann keine ClO_2-Entwicklung eintritt. Im Einklang mit der hier angenommenen Primärreaktion steht es, daß die Reaktion, wie Luther und Mc Dougall für 50° fanden, im Anfang der Geschwindigkeitsgleichung

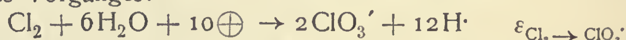
$$-\frac{d[ClO_3']}{dt} = k\,[ClO_3']^2\,[H^\cdot]^4\,[Cl']^2$$

folgt. In Gegenwart von J'-Ion fand jedoch Bray[415]) bei 30° einen Reaktionsverlauf von niederer Ordnung; es war

$$-\frac{d[ClO_3']}{dt} = k\cdot[ClO_3']\,[H^\cdot]^2\,[Cl'],$$

wofür eine befriedigende Deutung noch aussteht.

Bezüglich der Stabilität und der Oxydationspotentiale des Chlorats ist man gegenwärtig noch auf Schätzungen angewiesen. Das Oxydationspotential des Vorganges:



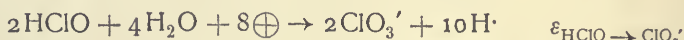
$$Cl_2 + 6H_2O + 10\oplus \rightarrow 2ClO_3' + 12H^\cdot \qquad \varepsilon_{Cl_2 \rightarrow ClO_3'}$$

muß nach der Lutherschen Regel[470]) zwischen den Potentialen der beiden Teilvorgänge



$$Cl_2 + 2H_2O + 2\oplus \rightarrow 2HClO + 2H^\cdot \qquad \varepsilon_{Cl_2 \rightarrow HClO}$$

und



$$2HClO + 4H_2O + 8\oplus \rightarrow 2ClO_3' + 10H^\cdot \qquad \varepsilon_{HClO \rightarrow ClO_3'}$$

liegen. Da ferner HClO, die mittlere Oxydationsstufe, von selbst in die beiden äußeren Stufen, Cl_2 und ClO_3', zerfällt, muß HClO ein stärkeres Oxydationsmittel als ClO_3' sowie ein stärkeres Reduktionsmittel als Chlor sein. Demzufolge müssen die drei genannten Oxydationspotentiale folgende Reihe bilden:

$$\varepsilon_{Cl_2 \rightarrow HClO} > \varepsilon_{Cl_2 \rightarrow ClO_3'} > \varepsilon_{HClO \rightarrow ClO_3'}\,.$$

Luther[471]) setzt demgemäß unter Benutzung des aus Messungen bekannten Wertes 1,59 Volt für $\varepsilon_{Cl_2 \rightarrow HClO}$ für Lösungen, in denen

$$[H^\cdot] = [Cl_2] = 1\ \text{Mol/l},$$

in roher Schätzung:

$$_0\varepsilon_{Cl_2 \rightarrow HClO} = 1{,}59\ \text{Volt (bei } 20^0),$$
$$_0\varepsilon_{Cl_2 \rightarrow ClO_3'} = \text{etwa } 1{,}45\ \text{Volt},$$
$$_0\varepsilon_{HClO \rightarrow ClO_3'} = \text{etwa } 1{,}41\ \text{Volt}.$$

Für Chlor von 1 Atm. Druck (statt $[Cl_2] = 1$ Mol/l) wird:

$$_0\varepsilon'_{Cl_2 \rightarrow HClO} = 1{,}63\ \text{Volt},$$

während die übrigen Zahlen praktisch unverändert bleiben; bei dieser Berechnungsweise kommt die Vorzugsstellung der unterchlorigen Säure noch anschaulicher zum Ausdruck.

Berücksichtigt man, daß:

$$_0\varepsilon'_{Cl' \rightarrow Cl_2} = 1{,}35\ \text{Volt (für } Cl_2 \text{ von 1 Atm.)}$$

ist, so folgt aus obigen Schätzungswerten

$$_0\varepsilon_{Cl' \rightarrow ClO_3'} = \text{etwa } 1{,}44\ \text{Volt};$$

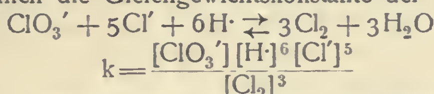
es ist also:

$$\varepsilon_{Cl_2 \rightarrow ClO_3'} > \varepsilon_{Cl' \rightarrow ClO_3'} > \varepsilon_{Cl' \rightarrow Cl_2}$$

was mit der chemischen Tatsache im Einklang steht, daß Chlorat- und Chlorion in saurer Lösung freies Chlor liefern.

Interessante Berechnungen von Sand über das Oxydationspotential des Chlorations beruhen leider auf unzutreffenden Voraussetzungen, wie Luther

und Mc Dougall gezeigt haben. Aus seinen kinetischen Annahmen berechnete Sand nämlich die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:

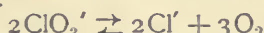


$$ClO_3' + 5Cl' + 6H^{\cdot} \rightleftarrows 3Cl_2 + 3H_2O$$

$$k = \frac{[ClO_3'][H^{\cdot}]^6[Cl']^5}{[Cl_2]^3}$$

für 70^0 zu $1 \cdot 10^{-11}$ und unter Berücksichtigung der Wärmetönung des Vorganges für 20^0 zu $0{,}54 \cdot 10^{-11}$; das Gleichgewicht liegt also durchaus zugunsten des freien Chlors.

Aus dieser Konstante leitete Sand ferner einen Wert für den Sauerstoffdruck des Chlorats gemäß:



$$2ClO_3' \rightleftarrows 2Cl' + 3O_2$$

her, indem er das Gleichgewicht zwischen Chlor und Sauerstoff, wie es sich aus den Normalpotentialen des Chlors und des Sauerstoffs ergibt, mit dem obigen Gleichgewicht kombinierte.

Man findet, wenn man seine Berechnungen unter Benutzung des Wertes 1,23 Volt für das Sauerstoffpotential und 1,39 Volt für das Chlorpotential (1 Mol/l) durchführt:

$$p_{O_2} = 10^{18{,}5} \frac{[ClO_3']^{2/3}}{[Cl']^{2/3}} \text{ Atm. bei } 20^0$$

(während Sand mit dem alten unrichtigen Sauerstoffpotential 1,15 Volt die Konstante zu $10^{19{,}98}$ berechnete).

Das Oxydationspotential $\varepsilon_{Cl' \to ClO_3'}$ einer Chlorat-Chlorid-Elektrode, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, folgt nach der neu berechneten Konstante zu

$$\varepsilon_{Cl' \to ClO_3'} = 1{,}50 + 0{,}058 \log \frac{[ClO_3']^{1/6} \cdot [H^{\cdot}]}{[Cl']^{1/6}} \text{ Volt bei } 20^0$$

(während Sand nach seiner Rechnungsweise 1,43 Volt fand, also etwa den von Luther durch Schätzung erhaltenen Wert 1,44 Volt).

Nach dem oben Gesagten kann dem aus der Sandschen Untersuchung folgenden Wert 1,50 Volt keine besondere Sicherheit zuerkannt werden. Zu Widersprüchen mit der chemischen Erfahrung führt er jedoch ebensowenig wie der Luthersche Wert.

Ähnlich wie gegenüber Cl'-Ion wirkt ClO_3'-Ion auch andern Stoffen gegenüber nur in saurer Lösung oxydierend, und zwar gewöhnlich erst bei Temperaturerhöhung, die die Reaktion beschleunigt.

Feste Chlorate. Trockene Alkalichlorate gehen durch Erhitzen zunächst in Gemenge von Perchloraten und Chloriden über, dann zersetzen sich die Perchlorate in Chloride und Sauerstoff. Vgl. die Untersuchungen von Sodeau[472]), Potilitzin[473]) und Scobai[473a]), der feststellte, daß $KClO_3$ bei 395^0 nach der Hauptreaktion:



$$4KClO_3 = KCl + 3KClO_4$$

und der Nebenreaktion:



$$KClO_3 = KCl + 3O$$

zerfällt. In der gleichen Weise zerfällt $NaClO_3$.

Erdalkalichlorate liefern beim Glühen neben O_2 noch Cl_2 und hinterlassen die Oxyde. Mit Mn erhitzt, geben Chlorate MnO_2, mit PbO PbO_2, mit C, S, P, Sulfiden, KCN, organischen Stoffen explosive Mischungen, die durch Erhitzen, Reiben, Schlag, konzentrierte H_2SO_4 (ClO_2-Entwicklung) unter Lichterscheinung detonieren.

Darauf beruht die Anwendung der Chlorate in der Sprengstoffindustrie, Feuerwerkerei und zu Zündhölzern.

Chlorheptoxyd, Cl_2O_7.

Das Anhydrid der Überchlorsäure wurde von Michael und Conn[477]) dargestellt, indem sie reines $HClO_4$ bei — 10° einen Tag lang mit P_2O_5 in Berührung ließen und dann bei 85° destillierten. Dabei ging eine farblose, ölige Flüssigkeit über, deren Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck 82° ist.

Cl_2O_7 zersetzt sich von selbst in Chlor und Sauerstoff; durch Entzündung oder Stoß tritt heftige Explosion ein. Mit Brom reagiert es nicht, mit Jod gibt es J_2O_5. Es löst sich nach Walden[478]) leicht in Phosphoroxychlorid; sein Molekularzustand in diesem Lösungsmittel ist kryoskopischen Messungen zufolge normal.

Überchlorsäure, $HClO_4$. Mol.-Gew. 100,47.

Überchlorsäure wurde 1815 von Stadion[422]) bei der Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 auf $KClO_3$ entdeckt.

Salze der Überchlorsäure, Perchlorate, finden sich in den Salpeterlagern vor, wo sie vielleicht durch Einwirkung von Mikroorganismen entstanden sind.

Perchlorate werden in der Feuerwerkerei und Sprengstofftechnik verwendet wegen ihrer für manche Zwecke wertvollen Eigenschaft, den Sauerstoff langsamer als die Chlorate abzugeben.

Die Darstellung reiner, wasserfreier Überchlorsäure in größeren Mengen gelang erst in neuerer Zeit. Stadion (1816) erhielt nur eine Lösung von 70 Proz. $HClO_4$. Serullas[479]) erhielt 1831 das Monohydrat $HClO_4 \cdot H_2O$, das er für reine Überchlorsäure hielt, bis Roscoe[480]) seinen Wassergehalt erkannte und aus dem Hydrat durch Erhitzen und Kondensieren der Dämpfe mit geringer Ausbeute reines $HClO_4$ herstellte.

Eine Methode zur Darstellung wasserfreier Überchlorsäure, die bequem und mit guter Ausbeute arbeitet, wurde gleichzeitig von Vorländer und Schilling[481]) und von Michael und Conn[477]) ausgearbeitet. Man erhitzt in einem Fraktionierkolben 25 g pulverisiertes $KClO_4$ mit 100 g konzentrierter H_2SO_4 bei 10—20 mm Hg-Druck in einem Ölbade. Wenn die Temperatur von 90° erreicht ist, destilliert $HClO_4$ über, das man in einer gut gekühlten Vorlage kondensiert. Die Temperatur steigt allmählich bis 160°, ohne daß Zersetzung des Destillats eintritt. Dieses ist nur durch ein wenig H_2SO_4 verunreinigt. Man reinigt durch nochmalige Destillation zwischen 45° und 65° unter 50—70 mm Druck. Genaue Angaben über die Ausführung des Verfahrens siehe auch bei van Wyk[482]), sowie über die äußerste Reinigung durch Destillation im Vakuum bei Richards und Willard[490]).

Bei der Destillation konzentrierter $HClO_4$-Lösungen mit einem Überschuß von konzentrierter H_2SO_4 und Kondensation der bei 110° ausgesandten Dämpfe nach Roscoe erhält man eine bewegliche, durch geringe Zersetzung gelblich gefärbte Flüssigkeit, die im wesentlichen aus $HClO_4$ besteht. Bei 200° gehen ölige Tropfen über, die ungefähr die Zusammensetzung $HClO_4 + 2H_2O$ haben. Fängt man sie zusammen mit dem ersten Destillat ($HClO_4$) auf, so erhält man bei Abkühlung Kristalle von Monohydrat[480]).

Physikalische Eigenschaften der wasserfreien Überchlorsäure. $HClO_4$ ist eine farblose, rauchende, leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch. Ihr Erstarrungspunkt ist nach van Wyk[482]) —112°. van Wyk fand ferner bei 20° das spezifische Gewicht zu 1,7676 und bei 50° zu 1,7098.

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen diesen beiden Temperaturen ist danach 0,0011. Vorländer und Schilling hatten für das spezifische Gewicht in Übereinstimmung damit bei 22° 1,764 gefunden. Die innere Reibung, bezogen auf Wasser der gleichen Temperatur, fand van Wyk bei 20° zu 0,76, bei 50° zu 1,03, doch beziehen sich alle von van Wyk gemachten Angaben auf eine Säure, die etwas wasserärmer war als der Formel $HClO_4$ entspricht (52,46 Mol.-Proz. Cl_2O_7). Der Siedepunkt dieser Säure liegt unter einem Druck von 18 mm bei 16° (van Wyk). Vorländer und Schilling geben bei 56 mm den Wert 39° an. Doch bleibt der Siedepunkt nicht konstant, sondern steigt. Der Dampf hat eine wesentlich andere Zusammensetzung (57 Mol.-Proz. Cl_2O_7) als die Flüssigkeit. Es ist also auch die genau nach der Formel $HClO_4$ zusammengesetzte Flüssigkeit nach ihrem Siedeverhalten als eine Mischung mehrerer Gleichgewichtskomponenten anzusehen. Während nun die Destillation der reinen Säure unter vermindertem Drucke (Dampf durchsichtig und ungefärbt) in der Vorlage wieder $HClO_4$ (nur etwas anhydridhaltig und durch minimale Zersetzung etwas gelb gefärbt) gibt, tritt bei gewöhnlichem Druck (höherer Temperatur) stärkere Zersetzung ein. Diese setzt bei 75° ein. Bei 92° treten dicke weiße Dämpfe auf, die neben $HClO_4H_2O$, ClO_2 und O_2, vielleicht auch Cl_2O enthalten und sich zum Teil als wasserhaltige, braune Flüssigkeit kondensieren.

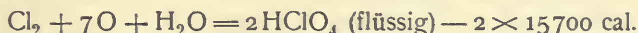
Wird die Erhitzung noch weiter fortgesetzt, so bewirkt das gebildete ClO_2 Explosion. Im Destillationsgefäß verbleibt durch ein Zersetzungsprodukt (vielleicht Cl_2O) braun gefärbtes Monohydrat (Roscoe).

$HClO_4$ ist in Chloroform löslich, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, mit dem es jedoch heftig reagiert (Vorländer und Schilling).

Die Bildungswärme der wasserfreien $HClO_4$ aus den Elementen ist:

$$H + Cl + 4O = HClO_4 \text{ (flüssig)} + 18300 \text{ cal}$$ (Berthelot[483])),

also:



$$Cl_2 + 7O + H_2O = 2HClO_4 \text{ (flüssig)} - 2 \times 15700 \text{ cal.}$$

Chemische Eigenschaften. Die reine, wasserfreie Säure ist nicht beständig. Stabilität erhält sie erst bei der mit großer Wärmeentwicklung erfolgenden Auflösung in Wasser und dem damit verbundenen weitgehenden Zerfall in ihre Ionen. Die wasserfreie Säure färbt sich nach einigen Tagen braun, später dunkelrot. Sie reagiert in manchen Fällen mit großer Heftigkeit als Oxydationsmittel, während sie unter anderen Umständen indifferent erscheint. Bei Berührung mit Holzkohle, Papier, Äther erfolgt eine so starke Explosion wie die von NCl_3. Sie oxydiert As_2O_3 und reagiert unter Flammenerscheinung mit NaJ und HJ. Mit absolutem Alkohol scheint sich ohne Explosion ein Perchlorsäureester zu bilden[477]). Mit Benzol entsteht ein C-haltiges Derivat, mit CCl_4 und $CHCl_3$ tritt keine Reaktion ein.

$HClO_4$ ätzt die Haut stark und erzeugt schmerzhafte, bösartige Wunden.

Hydrate der Überchlorsäure und wässerige Lösung. Darstellung. Wässerige Lösungen von $HClO_4$ beliebiger Konzentration werden durch Vermischen von $HClO_4$, die schon an der Luft infolge Wasseranziehung stark raucht, mit Wasser hergestellt.

Verdünnte wässerige Lösungen kann man auch durch Umsetzung von $Ba(ClO_4)_2$-Lösung mit H_2SO_4[488]) oder von $KClO_4$-Lösung mit H_2SiF_6 (Roscoe) erhalten. Siehe auch Caspari[484]).

Konzentrierte Lösungen erhält man nach Nativelle[485]) auch durch Destillation von 1 Teil fein zerriebenem $KClO_4$ mit 2 Teilen konzentrierter H_2SO_4

bei gewöhnlichem Druck, indem bei 140° ein Destillat von der ungefähren Zusammensetzung $HClO_4 + 2H_2O$ übergeht. Durch Ag_2SO_4 wird HCl entfernt, durch $BaCO_3$ die Schwefelsäure. Bei erneuter Destillation geht zuerst fast nur Wasser, dann $HClO_4$ mit etwa $2H_2O$ beim maximalen Siedepunkt über.

Nach Kreider[486]) erhitzt man festes $NaClO_3$ in einer Glasretorte, bis die Reaktion $2NaClO_3 \rightarrow NaClO_4 + O_2 + NaCl$ vor sich gegangen ist. Durch Erhitzen mit wässeriger HCl wird überschüssiges $NaClO_3$ zerstört, das Ganze zur Trockne gebracht, durch Behandeln mit konzentrierter HCl das NaCl gefällt und abgetrennt. Das Filtrat wird bis zum Auftreten weißer Dämpfe konzentriert. Die so dargestellte Säure hinterläßt beim Eindampfen einen geringen Rückstand und kann durch Vakuumdestillation gereinigt werden.

Nach einer von Roscoe[480]) angegebenen Methode kann man auch freie $HClO_3$ in der Hitze unter $HClO_4$-Bildung zersetzen. 600 g $KClO_3$ werden mit so viel H_2SiF_6, als man aus 1 kg Flußspat erhält, gekocht. Nach dem Erkalten dekantiert man vom K_2SiF_6 und konzentriert durch Kochen, wobei sich noch etwas K_2SiF_6 absetzt, bis zum Auftreten weißer Dämpfe. Man setzt die Destillation in einem Fraktionierkolben fort, wobei die Chlorsäure in $HClO_4$, Cl_2 und O_2 zerfällt. Das aufgefangene Destillat ist $HClO_4$, das man mit $AgClO_4$ und $Ba(ClO_4)_2$ von HCl und H_2SO_4 befreit und nochmals destilliert.

Eine einfache, vom Natriumsalz ausgehende Darstellungsweise empfiehlt Mathers[489]). Man zersetzt 20 g festes Natriumperchlorat mit 25 bis 30 ccm konzentrierter Salzsäure, wäscht den dabei entstehenden Niederschlag von NaCl zehnmal mit je 1 ccm konzentrierter HCl und vertreibt die Salzsäure aus dem Filtrat bei 135°. Man erhält mit guter Ausbeute eine chloridfreie Überchlorsäure.

$HClO_4$ entsteht ferner durch spontane Zersetzung konzentrierter $HClO_3$-Lösungen in der Kälte (Millon) oder in der Wärme (Serullas[487])) und in Lösungen von ClO_2 bei Einwirkung des Sonnenlichts (Millon, Popper).

Physikalische Eigenschaften. Wässerige Überchlorsäure ist farb- und geruchlos und schmeckt stark sauer. Es gibt wohl keine Säure, die sich in wasserfreiem Zustande so weitgehend von ihren Lösungen unterscheidet wie $HClO_4$. Die spezifischen Gewichte von $HClO_4$-Wasser-Mischungen hat van Wyk bei 20°, soweit die Mischungen bei dieser Temperatur flüssig sind, und bei 50°, wo alle Gemische aus $HClO_4$ und H_2O geschmolzen sind, untersucht.

Zusammensetzung		Spezifisches Gewicht			
Gew.-Proz. $HClO_4$	Mol.-Proz. $HClO_4$	$d^{t^0}_{4^0}$ (Vakuum)		d^t_t	
		20°	50°	20°	50°
100	100	1,7676	1,7098	1,7716	1,7312
98,62	92,75	1,7817	1,7259	1,7858	1,7475
94,67	76,15	1,8059	1,7531	1,8100	1,7751
90,80	63,85	—	1,7690	—	1,7912
84,81	50,0	—	1,7756	—	1,7979
81,07	43,4	—	1,7619	—	1,7840
75,59	35,67	1,7386	1,7023	1,7425	1,7237
68,42	27,96	1,6471	1,6110	1,6508	1,6311
60,38	21,44	1,5353	1,5007	1,5386	1,5194
50,51	15,46	1,4078	1,3779	1,4108	1,3949
39,73	10,56	1,2901	1,2649	1,2927	1,2804
27,07	6,23	1,1778	1,1574	1,1800	1,1715

In der Nähe der Zusammensetzung $HClO_4 \cdot H_2O$ zeigt die Kurve der spezifischen Gewichte ein Maximum (vgl. Fig. 3).

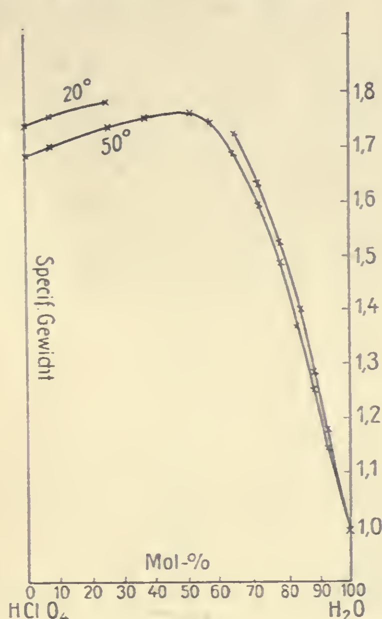


Fig. 3.

Zur Ermittelung des Prozentgehalts aus der Dichte gibt van Emster[491]) eine Tabelle, aus der folgender Auszug hier wiedergegeben sei.

Dichte 15°/4° (Vakuum)	Prozentgehalt $HClO_4$	Dichte 15°/4° (Vakuum)	Prozentgehalt $HClO_4$
1,005	1,00	1,175	26,20
1,010	1,90	1,200	29,26
1,015	2,77	1,250	34,95
1,020	3,61	1,300	40,10
1,025	4,43	1,350	44,81
1,030	5,25	1,400	49,23
1,040	6,88	1,450	53,31
1,050	8,48	1,500	57,06
1,060	10,06	1,550	60,78
1,080	13,08	1,600	64,50
1,100	16,00	1,650	68,26
1,125	19,57	1,675	70,15
1,150	22,99		

Für den Ausdehnungskoeffizienten von $HClO_4$-Lösungen $\alpha = \frac{d_1 - d_2}{d_2 (t_2 - t_1)}$ findet van Emster[491]) folgende Zahlen:

Prozentgehalt $HClO_4$	Dichte 15°/4° (Vakuum)	Dichte 30°/4° (Vakuum)	Dichte 50°/4° (Vakuum)	α 15—30°	α 15—50°
11,14	1,0670	—	1,0507	—	0,0004432
35,63	1,2569	1,2451	1,2292	0,0006318	0,0006439
55,63	1,4807	1,4637	1,4421	0,0007743	0,0007648
69,81	1,6708	—	1,6284	—	0,0007440

Für die 55proz. Säure ergibt sich ein Maximum des Ausdehnungskoeffizienten.

Für eine Lösung von 1/2 Grammäquivalent $HClO_4$ in 1 kg Lösung fand Ruppin[454]) d_{25}^{25} zu 1,0284; Reyher[455]) fand bei Lösungen von 1/8, 1/4, 1/2 und 1 Grammäquivalent im Liter d_{25}^{25} zu 1,0074, 1,0143, 1,0283, 1,0562.

Die innere Reibung, bezogen auf Wasser der gleichen Temperatur, hat van Wyk für verschiedene Konzentrationen bei 20° und 50° bestimmt.

Gehalt an Überchlorsäure		Innere Reibung	
Mol.-Proz. $HClO_4$	Gew.-Proz. $HClO_4$	bei 20° in bezug auf Wasser von 20°	bei 50° in bezug auf Wasser von 50°
100,0	100,0	0,76	1,03
78,5	95,3	1,88	2,17
76,8	94,9	2,00	2,29
65,4	91,3	—	3,61
64,8	91,1	—	3,67
48,6	84,1	—	6,32
42,5	80,5	—	6,87
36,6	76,3	6,21	6,36
31,0	71,5	4,67	4,99
25,0	65,1	3,41	3,64
20,0	58,3	2,51	2,72
14,6	48,8	1,69	1,86
10,0	38,3	1,29	1,42
5,0	22,7	1,05	1,13

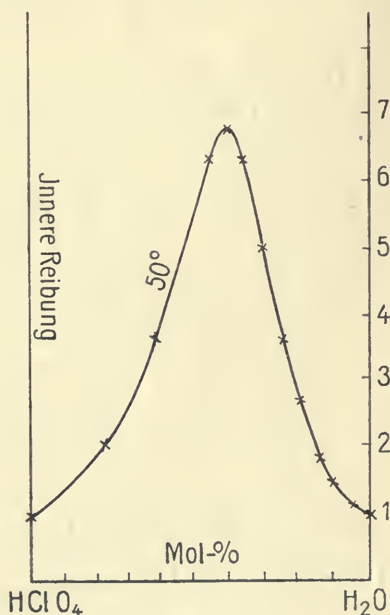


Fig. 4.

Etwa bei der Zusammensetzung $HClO_4 + H_2O$ hat auch die Kurve der inneren Reibung (Fig. 4) ein Maximum, bei dem die Reibung etwa 7 mal so groß ist, als bei den reinen Komponenten. Reyher[455]) fand für 1, 1/2,

$^1/_4$, $^1/_8$ n Lösungen bei 25° die Werte: 1,0118, 1,0032, 0,9998, 0,9992 (bezogen auf die Zähigkeit des Wassers bei der gleichen Temperatur).

Das Auftreten der erwähnten Maxima in den Dichte- und Reibungskurven an stöchiometrisch ausgezeichneten Punkten deutet mit einiger Wahrscheinlichkeit auf Hydratbildung in der Lösung. Diese Vermutung erhält eine Stütze durch die Existenz einer ganzen Reihe fester Überchlorsäurehydrate, in deren gegenseitige, z. T. recht verwickelte Beziehungen van Wyk[482]) durch Aufnahme des Erstarrungsdiagramms $HClO_4 — H_2O$ einen Einblick eröffnet hat.

Fig. 6 gibt ein Gesamtbild des Diagramms für alle Gemische von 0—100 Mol.-Proz. $HClO_4$, während in Fig. 5 der rechte Teil des Diagramms in vergrößertem Maßstabe gesondert wiedergegeben wird.

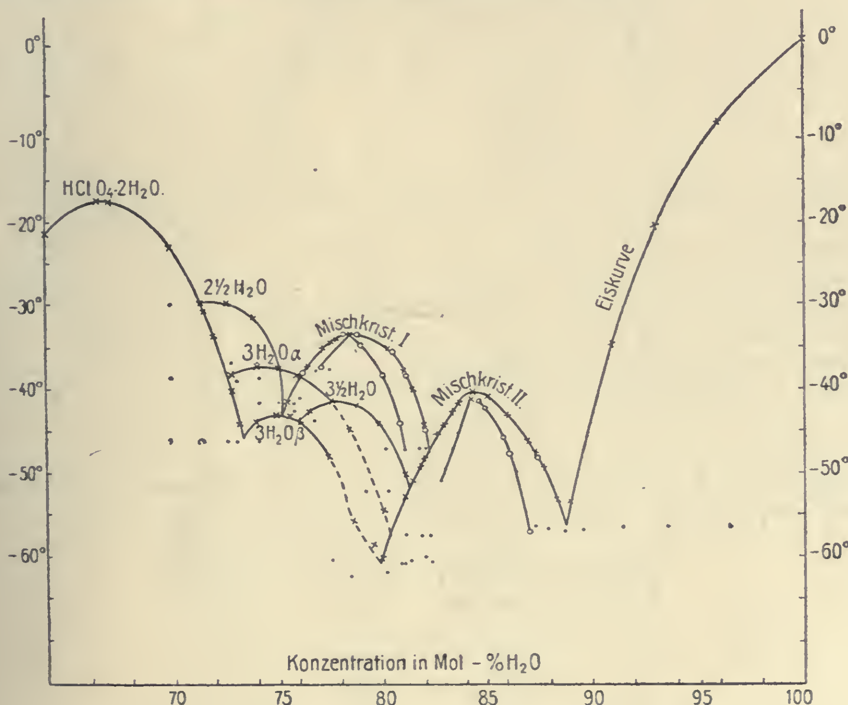


Fig. 5.

Die Figuren zeigen die Eiskurve, mehrere Kurven, längs deren sich Hydrate bestimmter Zusammensetzung abscheiden, und zwei Kurvenpaare, die zwei Reihen von Mischkristallen entsprechen. Die Anfangserstarrungstemperaturen sind durch Kreuze, die Enderstarrungstemperaturen durch Punkte bezeichnet.

Der Schmelzpunkt von reinem $HClO_4$ ist, wie erwähnt, — 112°. Mit ihm fällt das Eutektikum zwischen $HClO_4$ und dem Monohydrat praktisch zusammen.

Das Monohydrat $HClO_4 \cdot H_2O$ kristallisiert in langen Nadeln und schmilzt scharf bei 50°. Sein spezifisches Gewicht bei 50° ist 1,7756. Seine Schmelzkurve erstreckt sich von 0—63,5 Mol.-Proz. H_2O, der Zusammen-

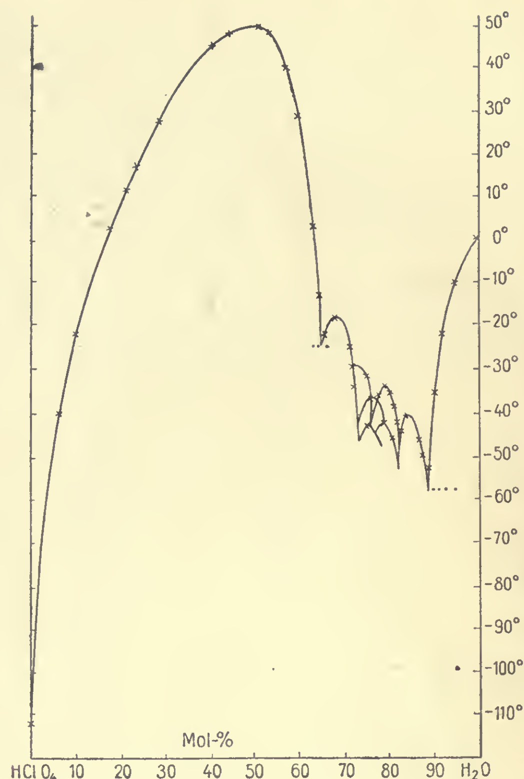


Fig. 6.

setzung des eutektischen, bei —23,6° erstarrenden Gemenges von Mono- und Dihydrat.

Mol.-Proz. Wasser	Anfangs-erstarrungs-punkt	Mol.-Proz. Wasser	Anfangs-erstarrungs-punkt
6,0	— 40,0°	43,4	+ 48,0°
9,3	— 21,5	50,0	50,0
16,7	+ 2,2	52,1	49,6
19,8	12,0	56,3	40,0
22,3	17,0	59,2	28,6
28,5	27,5	62,0	3,0
40,1	45,0	63,0	— 12,5

Das Dihydrat $HClO_4 \cdot 2H_2O$ ist eine schön kristallisierte weiße Masse, die bei —17,8° schmilzt. Nach rechts schließt sich an seine Schmelzkurve bei —30,3° die Schmelzkurve eines weiteren Hydrats, $HClO_4 \cdot 2^1/_2 H_2O$, an.

Mol.-Proz. Wasser	Anfangs-erstarrungs-punkt	Mol.-Proz. Wasser	Anfangs-erstarrungs-punkt
64,0	— 21,5°	71,43	— 30,3°
66,67	— 17,8	72,0	— 34,0
67,5	— 18,0	72,75	— 41,0
70,1	— 24,0	73,0	— 44,0

$HClO_4 \cdot 2^1/_2 H_2O$ schmilzt nur etwas höher als sein Eutektikum mit dem Dihydrat (— 30,3°), nämlich bei — 29,8°.

Mol.-Proz. Wasser	Anfangserstarrungspunkt
71,43	— 29,8°
72,75	— 30,0
74,00	— 32,0
75,00	— 37,2

$HClO_4 \cdot 3 H_2O\beta$ ist ein längs seiner gesamten Erstarrungskurve metastabiles Hydrat, dessen Schmelzpunkt bei — 43,2° liegt. Mit dem Dihydrat liefert es ein bei — 46,5° erstarrendes, metastabiles Eutektikum.

Mol.-Proz. Wasser	Anfangserstarrungspunkt
74,0	— 44,5
75,0	— 43,2
75,5	— 43,5
76,0	— 44,0
77,5	— 47,8

Das metastabile β-Trihydrat wandelt sich schon bei geringer Abkühlung in die Modifikation:

$HClO_4 \cdot 3 H_2O\alpha$ um, die bei — 37° schmilzt und daher ebenfalls gegenüber dem $2^1/_2$-Hydrat längs des größten Teiles ihrer Schmelzkurve instabil ist. Doch schneidet die Schmelzkurve des α-Hydrats diejenige des $2^1/_2$-Hydrats bei 75 Mol.-Proz. H_2O und besitzt daher ein (allerdings kleines, nur bis 76,3 Mol.-Proz. H_2O reichendes) Stabilitätsgebiet. Nach links trifft die α-Schmelzkurve bei — 39,4° die des Dihydrats in einem eutektischen Punkt, in dem die α-Form und das Dihydrat metastabil in bezug auf das Hydrat mit $2^1/_2$ Molen H_2O sind. Nach rechts hin trifft die Kurve des α-Hydrats jene des folgenden Hydrats mit $3^1/_2 H_2O$. Hier ist das α-Hydrat bereits wieder metastabil, und zwar gegenüber den Mischkristallen I; die Umwandlung tritt aber äußerst selten auf.

Mol.-Proz. Wasser	Anfangserstarrungspunkt
73,0	— 38,8°
74,0	— 37,5
75,0	— 37,0
76,0	— 37,6
77,25	— 39,5
77,5	— 40,5

$HClO_4 \cdot 3^1/_2 H_2O$. Der Schmelzpunkt dieses Hydrats ist — 41,4°. Es ist stets gegen die Mischkristalle I instabil, doch ist die Umwandlungsträgheit so groß, daß die Verwandlung des $3^1/_2$-Hydrats in Mischkristalle noch nicht beobachtet werden konnte.

Mol.-Proz. Wasser	Anfangserstarrungspunkt
76,5	— 43,0°
77,78	— 41,4
79,0	— 42,3
80,0	— 45,0
81,0	— 50,5

Seine Kurve erstreckt sich von Mischungen mit 76,2 Mol.-Proz. (eutektischer Punkt mit 3-Hydrat β bei —44,3°) bis zu Mischungen mit 81,2 Mol.-Proz. H_2O (eutektischer Punkt mit Mischkristallen II bei —52,5°).

Mischkristalle I scheiden sich im Gebiet von 75,4—82,3 Mol.-Proz. H_2O aus. Bei —43,8° liegt das Eutektikum mit 3-Hydrat β, bei —42,3° und 75,4 Mol.-Proz. H_2O das Eutektikum mit 2½-Hydrat, bei 76,3 Mol.-Proz. und etwa —37° das Eutektikum mit 3-Hydrat α. Bei 78 Mol.-Proz. H_2O zeigen die Kurven der Anfangs- und Enderstarrung ein gemeinsames Maximum.

Mol.-Proz. Wasser	Anfangs-erstarrungs-punkt	Mol.-Proz. Wasser	Anfangs-erstarrungs-punkt
75,55	—41,8°	79,6	—34,2°
76,5	—36,5	80,0	—35,2
77,0	—35,0	80,9	—37,7
77,5	—34,2	81,6	—39,8
77,8	—34,1	82,0	—43,5
78,5	—34,0		

Mischkristalle II scheiden sich im Gebiete von 80 Mol.-Proz. H_2O (—60°, wahrscheinlich Eutektikum mit 3-Hydrat β) bis 88,7 Mol.-Proz. H_2O (—57,5°, Eutektikum mit Eis) ab. Bei —57,2° und etwa 81 Mol.-Proz. liegt das Eutektikum mit 3-Hydrat α. Bei 81,2 Mol.-Proz. H_2O und —52,5° liegt, wie erwähnt, das Eutektikum mit dem 3½-Hydrat, bei 82,3 Mol.-Proz. H_2O und etwa —46° das Eutektikum mit den Mischkristallen I. Während die eutektischen Gemenge der Hydrate schneeweiß und undurchsichtig sind, sind die Mischkristalle glashell und durchsichtig.

Mol.-Proz. Wasser		Anfangs-erstarrungspunkt	Enderstarrungs-punkt
nicht ganz sicher	80	—60°	—
nicht ganz sicher	81	—53	—
nicht ganz sicher	81,5	—51,8	—
nicht ganz sicher	82	—48,3	—
	82,5	—46,0	—51,8°
	82,8	—45,0	—50,5
	83,3	—43,0	—48,0
	83,6	—42,0	—46,0
	84,5	—41,0	—41,7
	85,05	—41,8	—42,6
	85,73	—43,2	—45,6
	86,78	—46,0	—58,0
	87,0	—47,5	—57,5
	87,5	—50,0	—57,5
	88,2	—53,5	—58,0

Die Eiskurve erstreckt sich vom Schmelzpunkte des Eises bis —57,5° und 88,7 Mol.-Proz. H_2O, dem Eutektikum mit Mischkristallen II.

Siedepunktskurve. Die Mischungen von $HClO_4$ und H_2O haben unter Atmosphärendruck ein Siedepunktsmaximum bei 203°, bei welcher Temperatur Dampf und Flüssigkeit 72,3 Gewichtsprozente $HClO_4$ enthalten. Eine verdünnte $HClO_4$-Lösung gibt also beim Sieden Dämpfe ab, die reicher an H_2O sind als die Lösung, sie konzentriert sich unter Steigen des Siedepunktes bis 203°. Eine konzentriertere Lösung gibt mehr $HClO_4$ ab und verdünnt sich, bis wieder die Temperatur 203° und die Zusammensetzung 72,3 Proz. $HClO_4$ erreicht ist.

Für Lösungen, die verdünnter sind als das maximal siedende Gemisch, hat van Wyk die Zusammensetzung der Gasphase beim Siedepunkte unter 1 Atm. Druck bestimmt.

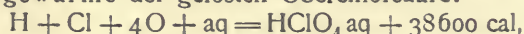
Mol.-Proz. $HClO_4$ in der Flüssigkeit	Gew.-Proz. $HClO_4$ in der Flüssigkeit	Mol.-Proz. $HClO_4$ im Dampfe	Gew.-Proz. $HClO_4$ im Dampfe	Anfangs-siedepunkt bei 1 Atm.
31,96	72,4	31,96	72,4	203°
29,53	70,06	10,71	40,11	198,7
25,1	65,2	1,16	6,06	181,2
22,05	61,2	0,20	0,9	162,3
18,97	56,65	—	—	148,0
15,54	50,67	—	—	132,4
10,23	38,90	—	—	114,8
5,42	24,23	—	—	105,8
0,0	0,0	0,0	0,0	100

Wie man sieht, gibt eine Säure von 60 Proz. $HClO_4$ einen Dampf mit nur 1 Proz. $HClO_4$ ab.

Für Lösungen mit geringerem Wassergehalt als die maximal siedende Lösung enthält, konnten die Siedepunkte nur bei vermindertem Druck (18 mm) bestimmt werden, da bei höherem Druck und höherer Siedetemperatur Zersetzung eintritt.

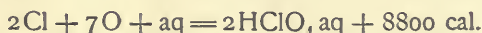
Zusammensetzung der Flüssigkeit		Siedepunkt beim Drucke von 18 mm
Mol.-Proz. $HClO_4$	Gew.-Proz. $HClO_4$	
100	100	16,0°
76,7	94,8	24,8
67,2	92,0	35
50,0	84,8	70
41,5	79,8	92
30,0	70,5	107

Thermochemie der Überchlorsäurelösungen. Berthelot[483]) fand für die Bildungswärme der gelösten Überchlorsäure:



$$H + Cl + 4O + aq = HClO_4 aq + 38600 \text{ cal},$$

oder:



$$2Cl + 7O + aq = 2HClO_4 aq + 8800 \text{ cal}.$$

Im Gegensatz zu den niederen Oxydationsstufen des Chlors bildet sich also die Lösung von $HClO_4$ aus Cl_2, O_2 und H_2O unter Wärmentwicklung. Dies beruht darauf, daß die Lösungswärme der reinen $HClO_4$ in viel Wasser ungewöhnlich hoch ist; sie beträgt + 20300 cal. Sie ist ebenso groß wie die von P_2O_5, und wie dieses löst sich die Säure unter lebhaftem Zischen auf.

Die Lösungswärme des Monohydrats ist + 7700 cal, die des Dihydrats + 5300 cal. Man hat also den Hauptanteil der hohen Lösungswärme von $HClO_4$ auf Rechnung der Hydratation zu setzen.

Berthelot fand für die Verdünnungswärme von $HClO_4$ mit n Molen H_2O zu $HClO_4 + 600 H_2O$:

n	0	1 (krist.)	1 (flüssig)	1,43	2
cal	+ 20300 bei 13°	+ 7720 bei 18°	+ 11700	+ 7370 bei 18°	+ 5300

n	2,325	3,085	4,15	5,215	6,28	9,5	46,35	96,5	196,5
cal	+ 4360 bei 21°	+ 1230	+ 600	+ 310	+ 48	— 237	— 93	— 25	0

Die spezifische Wärme c von $HClO_4$-Lösungen mit n Mol H_2O auf 1 Mol $HClO_4$ und die Molekularwärme C der Lösungen beträgt nach Messungen Berthelots zwischen 15° und 40°:

n . . .	3,085	5,4	9,59	46,35	590
c . . .	0,501	0,575	0,6705	0,893	0,993
C $n \cdot C_{H_2O}$	+ 22,63	+ 17,1	+ 10,5	+ 0,5	+ 0,0.

Die Schmelzwärme des Monohydrats ist sehr groß, sie beträgt nach Berthelot — 3370 cal.

Die Neutralisationswärme (NaOH aq, $HClO_4$ aq) beträgt nach Thomsen + 14080 cal. Dem entspricht, daß die Überchlorsäure eine der stärksten Säuren ist, die man kennt. Sie ist einbasisch und dissoziiert in die Ionen $H^{\cdot}$ und ClO_4'.

Das elektrische Leitvermögen ist von Ostwald[459]) bei 25° gemessen worden:

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024 l/Mol
Λ	358	372	383	390	399	404	406	407	407	407

Dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz folgt die Überchlorsäure nicht. Die Formel von Rudolphi[460]) gibt bei Benutzung der obigen Λ-Werte leidlich konstante k-Werte.

Chemische Eigenschaften. Verdünnte $HClO_4$-Lösungen sind im Gegensatz zu der wasserfreien Säure sehr beständig. Sie werden weder von SO_2 noch H_2S reduziert, noch reagieren sie mit Wasserstoff, HCl oder HJ. Fe und Zn lösen sich nur unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Perchloraten; auch fein verteiltes Al reduziert Überchlorsäure nicht[474]). HNO_2 wird nicht einmal in der Siedehitze oxydiert[492]). Dagegen wirken Ferrohydroxyd[496a]) und hydroschweflige Säure[497]) auf Überchlorsäure reduzierend ein. Desgleichen gelingt die Reduktion zu HCl mit den Salzen des dreiwertigen Titans in saurer Lösung (Rothmund[498])), eine Reaktion, die sich zur analytischen Anwendung eignet (vgl. unten). Auch die niedern Oxydationsstufen der Vanadin- und Molybdänsalze zeigen reduzierende Wirkung, während diejenigen der Wolframsalze und die Chromoverbindungen nur äußerst langsam mit Perchlorat reagieren[498]). Jod wird in der Wärme zu HJO_3 oxydiert[477]). Im Sonnenlicht ist die Lösung von $HClO_4$ beständig.

Analytisches Verhalten. $HClO_4$ entfärbt selbst bei Gegenwart von H_2SO_3 Indigo nicht. Mit konzentrierter Kaliumacetatlösung fällt schwerlösliches $KClO_4$. Konzentrierte H_2SO_4 wirkt nur schwer in der Hitze auf $HClO_4$ ein. Mit $AgNO_3$ resultiert kein Niederschlag. Von der Chlorsäure unterscheidet sich die Lösung der Überchlorsäure vor allem durch ihr geringeres Oxydationsvermögen. So wird z. B. Chlorsäure durch Al reduziert, Überchlorsäure aber nicht[474]).

Die quantitative Bestimmung der Überchlorsäure erfolgt durch Reduktion zu HCl, diejenige von $KClO_4$ durch Abrauchen mit NH_4Cl in einem Platintiegel zu KCl und Fällung des Cl als AgCl. Rothmund[498]) empfiehlt zur Reduktion die Anwendung von Ti^{III}-Sulfat in schwefelsaurer Lösung. Nach Oxydation des überschüssigen Titanosalzes mit Permanganat kann das aus Perchlorat gebildete Chlorion titrimetrisch bestimmt werden.

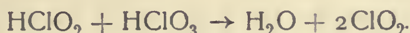
Perchlorate, Perchloration. Darstellung. Die Perchlorate werden in großem Maßstab elektrolytisch hergestellt. Ihre elektrolytische Entstehung geht analog der chemischen Perchloratbildung, jedoch bei niedrigerer Tem-

peratur vor sich. Chlorsäure zerfällt beim Eindampfen oder bei Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 nach der Gleichung:



$$2HClO_3 \rightarrow HClO_4 + HClO_2$$

und



$$HClO_2 + HClO_3 \rightarrow H_2O + 2ClO_2.$$

Niemals aber entsteht durch direkte Oxydation des Chlorats Perchlorat, sondern stets nur bei gleichzeitiger Bildung einer niederen Oxydationsstufe.

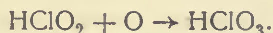
Bei der elektrolytischen ClO_4'-Darstellung werden Lösungen von Chloraten an einer glatten Platinanode mit hoher Stromdichte bei niederer Temperatur elektrolysiert.

Es muß stets ein sehr hohes Anodenpotential vorhanden sein; darum geht die Reaktion an platinierter Elektrode oder in alkalischer Lösung, wo OH'-Ionen leicht entladen werden, nicht vor sich[493]). Foerster[494]) nimmt an, daß bei dem hohen Anodenpotential die ClO_3'-Ionen entladen werden und mit H_2O reagieren nach:



$$2ClO_3' + H_2O + 2\oplus \rightarrow HClO_4 + HClO_2 + O$$

und



$$HClO_2 + O \rightarrow HClO_3.$$

Die Spannung, bei der ClO_4' aus ClO_3'-Ion elektrolytisch entsteht, wurde von Wohlwill[495]) in einer an $NaClO_3$ normalen, an OH'-Ion 0,01 normalen Lösung bei etwa 25° zu 1,66 Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode gefunden, liegt also um 0,3 Volt höher als das Cl_2-Potential. Deshalb wird bei der Elektrolyse von Chloriden die Bildung der Perchlorate als schwerster Vorgang erst zuletzt eintreten, wenn alles Chlorid in Chlorat verwandelt ist.

$NaClO_3$ kann mit einer anodischen Stromdichte von 0,02—0,08 Amp./cm² und bei 10° in 25 proz. Lösung mit einer Stromausbeute von 90 Proz. sehr weitgehend in Perchlorat verwandelt werden. $NaClO_4$, das zerfließlich ist, wird dann mit KCl in das schwerlösliche $KClO_4$ verwandelt.

NH_4ClO_4, ein stark explosives Salz, wird durch Umsetzung von $NaClO_4$ mit NH_4Cl gewonnen.

Die Beweglichkeit des ClO_4'-Ions gibt Kohlrausch bei 18° zu etwa 64 an. Aus dem von Baur[496]) für die Grenzleitfähigkeit des Kaliumperchlorats bei 25° angenommenen Werte von 142,1 folgt mit $l_{K^{\cdot}}^{25} = 74,5$ für $l_{ClO_4'}^{25}$ 67,5.

Feste Perchlorate. Darstellung. 1. Über die elektrolytische Darstellung s. o.

2. $KClO_3$ gibt bei mäßigem Erhitzen $KClO_4$, KCl und O_2. Beim Behandeln mit kaltem Wasser löst sich KCl, während $KClO_4$ zurückbleibt (Serullas).

Physikalische Eigenschaften. Die Perchlorate sind isomorph mit den Permanganaten. Sie kristallisieren zum großen Teil mit Kristallwasser und sind dann zerfließlich und fast alle in Wasser leicht löslich, während die kristallwasserfreien Salze des K, Rb, Cs und Tl schwerer löslich sind. (Von Abegg ist diese auffallende Erscheinung der Schwerlöslichkeit von Salzen sehr starker Kationen mit starken Anionen als „inverse Löslichkeitsreihe" bezeichnet worden.)

Chemische Eigenschaften. Mit glühender Kohle verpuffen sie, beim Erhitzen zersetzen sie sich in Sauerstoff, Chloride und Chlorate (siehe Potilitzin und Scobai[473, 473a])). Mit einem 40fachen Überschuß von H_2SO_4 werden sie bei 350° vollständig in Sulfate, Cl_2 und O_2 übergeführt.

Salze der Überchlorsäure mit schwachen organischen Basen. Nach Untersuchungen von K. A. Hofmann[500]) und Mitarbeitern besitzt die Überchlorsäure eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung schön kristallisierender Ammonium-, Carbonium- und Oxoniumsalze. Man erhält diese Salze, indem man Lösungen der betreffenden basischen Stoffe in organischen Lösungsmitteln mit 70 proz. Überchlorsäure behandelt. Die Darstellung der Perchlorate bildet in der organischen Chemie ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Abtrennung von Carbinolen, Ketonen und Aminen von harzigen Bestandteilen und ist in manchen Fällen der Darstellung der Pikrate vorzuziehen.

Nitrosylperchlorat, $ClO_4 \cdot NO (+ H_2O)$, das Anhydrid der Überchlorsäure und der salpetrigen Säure, erhält man nach K. A. Hofmann und Graf A. Zedtwitz[499]) beim Einleiten eines Stickoxyd-Stickstoffdioxydgemenges in konzentrierte Überchlorsäure. Man dampft die 30 proz. Überchlorsäure des Handels ein, bis der Siedepunkt auf 140° gestiegen ist, und leitet dann bei Zimmertemperatur oder bei 0° ein aus 68 proz. Salpetersäure und Natriumnitrit entwickeltes Stickoxydgemisch ein. Es fallen farblose, doppeltbrechende, dünne Blättchen in solcher Masse aus, daß die Flüssigkeit fast erstarrt. Nach dem Absaugen im Platinfiltertiegel wird das Kristallpulver auf porösem Ton über P_2O_5 in einer Atmosphäre von Stickoxyden einige Stunden lang aufbewahrt und schließlich im Vakuum völlig getrocknet.

Bei Zimmertemperatur ist Nitrosylperchlorat in völlig trockner Umgebung sehr beständig. Erst bei 108° beginnt es Stickoxyde abzugeben. Mit Wasser, namentlich nach kurzem Erwärmen, zerfällt es in seine beiden Komponenten. Methylalkohol liefert sofort Methylnitrit, Äthylalkohol und Aceton entflammen unter Verpuffung. Trockner Äther gibt Gasentwicklung, nach einigen Sekunden erfolgt Explosion.

Sehr heftig reagiert Nitrosylperchlorat mit den primären Aminen der Benzolreihe, mit Anilin, Toluidin usw. Tupft man mit einem Glasstab etwas Anilin zum Perchlorat, so schießt eine starke Flamme hervor, bei größeren Mengen erfolgt heftige Explosion. Ähnlich verhalten sich Harnstoff und reines Pinen. Das an sich völlig ungefährliche Nitrosylperchlorat eignet sich also für eine Reihe interessanter Vorlesungsversuche.

Bei Einwirkung des Nitrosylperchlorats auf Alkohole, z. B. Glykol, gelingt es, vorausgesetzt, daß die Reaktion nicht zu heftig erfolgt, Ester der Überchlorsäure darzustellen (K. A. Hofmann, Graf Zedtwitz und H. Wagner[501])). Die Ester der einfachen Alkohole sind überaus explosiv.

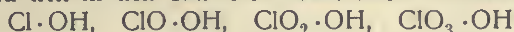
Das Nitrosylperchlorat ist ein Analogon der Nitrosylschwefelsäure, $HSO_4 \cdot NO$.

Übersicht über die Chlorsauerstoffverbindungen.

Überblickt man die beschriebenen Verbindungen, die Chlor mit Sauerstoff oder mit Sauerstoff und Wasserstoff bildet, so erkennt man zunächst, daß die drei binären Verbindungen Cl_2O, ClO_2 und Cl_2O_7 sehr unbeständige Stoffe sind, wie es bei dem geringen polaren Gegensatze zwischen Cl und O zu erwarten ist. Man hat Grund anzunehmen (vgl. die Gruppenübersicht S. 2 dieses Bandes), daß in diesen Verbindungen der Sauerstoff die Rolle des negativen Partners spielt, daß es sich also um wahre Oxyde handelt, in denen das Chlor positive Kontravalenzen entfaltet, und zwar positiv einwertig, vierwertig und siebenwertig auftritt. Die Vierwertigkeit des

Chlors in ClO_2 ist durch die Bestimmung der Molekularformel im Dampf und in Lösung sichergestellt.

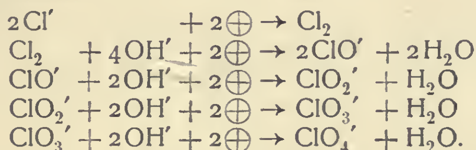
Entsprechend tritt in den Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindungen:



$$Cl \cdot OH, \quad ClO \cdot OH, \quad ClO_2 \cdot OH, \quad ClO_3 \cdot OH$$

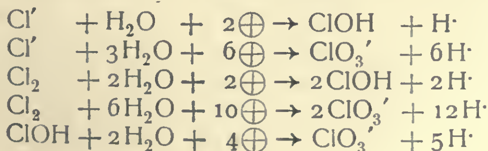
das Chlor positiv einwertig, dreiwertig, fünfwertig und siebenwertig auf. Von diesen Säuren sind die drei ersten in reinem Zustande überhaupt nicht existenzfähig, die Überchlorsäure nur als unbeständiger, sich von selbst zersetzender Stoff. Erst die wässerigen Lösungen dieser Säuren, ihre Salze und Anionen sind verhältnismäßig beständig, indem die mit der Auflösung, Salzbildung oder Ionisation verbundene Abgabe freier Energie ihre Zersetzungstendenz entsprechend herabmindert. Der Säurecharakter nimmt mit dem Sauerstoffgehalt stufenweise zu: die unterchlorige Säure ist schwächer als Kohlensäure, die chlorige Säure stärker als Kohlensäure, die Chlorsäure gehört zu den starken, die Überchlorsäure zu den stärksten Säuren. Ähnliche Verhältnisse treffen wir bei den Sauerstoffsäuren der übrigen Halogene, des Schwefels, des Phosphors usw.

Die energetischen Beziehungen der Chlorsauerstoffsäuren und ihrer Salze zueinander, zu Chlor und zu Chloriden lassen sich am besten an Hand der Oxydationspotentiale übersehen. Es handelt sich dabei um folgende elektrochemische Vorgänge, die als stufenweise Oxydationen des Chlorions aufgefaßt werden können:



$$\begin{aligned}
2Cl' \quad & + 2\oplus \rightarrow Cl_2 \\
Cl_2 + 4OH' & + 2\oplus \rightarrow 2ClO' + 2H_2O \\
ClO' + 2OH' & + 2\oplus \rightarrow ClO_2' + H_2O \\
ClO_2' + 2OH' & + 2\oplus \rightarrow ClO_3' + H_2O \\
ClO_3' + 2OH' & + 2\oplus \rightarrow ClO_4' + H_2O.
\end{aligned}$$

Dazu kommen noch die aus der Addition zweier oder mehrerer dieser Vorgänge sich ergebenden Übergänge von einer Stufe zu einer nicht unmittelbar benachbarten. Von den zugehörigen Oxydationstendenzen ist nun nur diejenige des Überganges $Cl' \rightarrow Cl_2$ mit Sicherheit aus EMK-Messungen, diejenige des Hypochlorits aus chemischen Gleichgewichtsmessungen bekannt; über die Oxydationstendenz des Chlorats existieren Schätzungen (vgl. S. 180f.), während für die Einreihung des Perchlorats nur qualitative Tatsachen, für die des Chlorits kaum Anhaltspunkte vorliegen. Beschränkt man sich also zunächst auf die Stufen: $Cl' \rightarrow Cl_2 \rightarrow ClO' \rightarrow ClO_3'$, so ist noch zu berücksichtigen, daß die zu betrachtenden Normalpotentiale, die sich auf die Einheitskonzentration 1 Mol/l für alle an der Reaktion beteiligten Molekelarten und Ionenarten beziehen, verschieden werden, je nachdem man den Vorgang in alkalischer Lösung, $[OH'] = 1$, oder in saurer Lösung, $[H^{\cdot}] = 1$, zugrunde legt. In letzterem Falle empfiehlt es sich übrigens, nicht das Ion ClO' zu betrachten, sondern undissoziiertes $HClO$, da dessen Dissoziation in normalsaurer Lösung so zurückgedrängt wird, daß man wohl Lösungen mit $[HClO] = 1$, nicht aber solche mit $[ClO'] = 1$ herstellen kann. Die betreffenden Reaktionsformeln lauten dann:



$$\begin{aligned}
Cl' + H_2O & + 2\oplus \rightarrow ClOH + H^{\cdot} \\
Cl' + 3H_2O & + 6\oplus \rightarrow ClO_3' + 6H^{\cdot} \\
Cl_2 + 2H_2O & + 2\oplus \rightarrow 2ClOH + 2H^{\cdot} \\
Cl_2 + 6H_2O & + 10\oplus \rightarrow 2ClO_3' + 12H^{\cdot} \\
ClOH + 2H_2O & + 4\oplus \rightarrow ClO_3' + 5H^{\cdot}
\end{aligned}$$

Soweit an den Vorgängen Chlor als solches beteiligt ist, wird es ferner von Interesse sein, nicht nur die — bei gewöhnlichem Druck nicht existenzfähigen — Lösungen von der fingierten Konzentration $[Cl_2] = 1$ Mol/liter sondern auch solche von der leicht realisierbaren Chlorkonzentration zu betrachten, die sich bei Sättigung mit Chlor vom Druck einer Atmosphäre einstellt. Führt man nach bekannten Regeln diese Rechnungen mit Hilfe der bei den einzelnen Säuren angegebenen Werte für eine Temperatur von etwa 20^0 durch, so erhält man folgende Tabelle, in die zu Vergleichszwecken noch das Sauerstoffpotential eingetragen ist; letzteres ist ja für alkalische und saure Lösungen sehr verschieden, und erst aus dem Vergleich mit dem Sauerstoffpotential in der gleichen Lösung ergibt sich im Vergleich zu Sauerstoff von Atmosphärendruck die Oxydationskraft des betreffenden Systems.

Vorgang	$[OH'] = 1$ Normalpotential $_0\varepsilon_h$ in Volt		Vorgang	$[H^{\cdot}] = 1$ Normalpotential $_0\varepsilon_h$ in Volt	
	$[Cl_2] = 1$	$p_{Cl_2} = 1$ Atm.		$[Cl_2] = 1$	$p_{Cl_2} = 1$ Atm.
$Cl' \rightarrow Cl_2$	+ 1,39	+ 1,35	$Cl_2 \rightarrow ClOH$	+ 1,59	+ 1,63
$Cl' \rightarrow ClO'$	+ 0,89		$Cl' \rightarrow ClOH$	+ 1,49	
$Cl' \rightarrow ClO_3'$	+ 0,63		$Cl_2 \rightarrow ClO_3'$	+ 1,45	+ 1,46
$ClO' \rightarrow ClO_3'$	+ 0,50		$Cl' \rightarrow ClO_3'$	+ 1,44	
$Cl_2 \rightarrow ClO_3'$	+ 0,48	+ 0,49	$ClOH \rightarrow ClO_3'$	+ 1,41	
$Cl_2 \rightarrow ClO'$	+ 0,39	+ 0,43	$Cl' \rightarrow Cl_2$	+ 1,39	+ 1,35
$OH' \rightarrow O_2$	+ 0,42		$H_2O \rightarrow O_2$	+ 1,23	

Für manche Zwecke noch deutlicher wird die Gegenüberstellung, wenn man nur die auf die niedrigste Oxydationsstufe, das Chlorion, bezogenen Potentiale herausgreift:

Vorgang	$[OH'] = 1$ Normalpotential $_0\varepsilon_h$ in Volt		Vorgang	$[H^{\cdot}] = 1$ Normalpotential $_0\varepsilon_h$ in Volt	
	$[Cl_2] = 1$	$p_{Cl_2} = 1$ Atm.		$[Cl_2] = 1$	$p_{Cl_2} = 1$ Atm.
$Cl' \rightarrow Cl_2$	+ 1,39	+ 1,35	$Cl' \rightarrow ClOH$	+ 1,49	
$Cl' \rightarrow ClO'$	+ 0,89		$Cl' \rightarrow ClO_3'$	+ 1,44	
$Cl' \rightarrow ClO_3'$	+ 0,63		$Cl' \rightarrow Cl_2$	+ 1,39	+ 1,35

Man sieht, daß die Oxydationstendenz der Chlorsauerstoffionen um so geringer wird, je höher ihr Sauerstoffgehalt ist. Das Chlorition ClO_2' wird sich vermutlich zwischen ClO' und ClO_3' einordnen, und von dem Perchloration ClO_4' darf man auf Grund des Verhaltens der festen Salze (selbsttätiger Zerfall von Chlorat in Perchlorat und Chlorid) annehmen, daß es ein noch schwächeres Oxydationsmittel als Chloration ist. In saurer Lösung ist der Vorsprung der Hypochlorit- vor der Chloratstufe wesentlich geringer, weil statt des ClO'-Ions undissoziiertes $HClO$ vorherrscht.

Die obigen Tabellen geben ein vollständiges Bild von den gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Molekel- und Ionenarten. Überall sehen wir naturgemäß die Luthersche Regel erfüllt, daß eine mittlere Oxydationsstufe, die von selbst in eine höhere und niedere zerfällt, ein stärkeres Oxydationsmittel als die höhere und ein stärkeres Reduktionsmittel als die niedere sein muß. So zerfällt Cl_2 in alkalischer Lösung in $Cl' + ClO'$; dementsprechend ist es gegenüber Cl' ein stärkeres Oxydationsmittel (+ 1,35) als ClO' (+ 0,89) und gegenüber ClO' ein stärkeres Reduktionsmittel (+ 0,43) als Cl' (+ 0,89).

Das gleiche gilt für den Zerfall von ClO' in Cl' + ClO_3'. In saurer Lösung dagegen entsteht die mittlere Oxydationsstufe Cl_2 aus Cl' + HClO oder aus Cl' + ClO_3'; dementsprechend ist Cl_2 gegenüber Cl' ein schwächeres Oxydationsmittel (+ 1,35) als ClOH (+ 1,49) oder ClO_3' (+ 1,44) und gegenüber ClOH ein schwächeres Reduktionsmittel (+ 1,59) als Cl' (+ 1,49).

Wird so die Richtung aller in Betracht kommender Reaktionen eindeutig durch die energetischen Beziehungen beherrscht, so können doch Ursachen, die in dem Wege der Reaktion, dabei auftretenden Widerständen oder umgekehrt katalytisch begünstigenden Faktoren liegen, kurz die sogenannten kinetischen Verhältnisse die zu erwartenden Vorgänge in ihrer Geschwindigkeit stark beeinflussen oder auch ganz zum Ausbleiben zwingen. Hierüber ist bei den einzelnen Verbindungen das Erforderliche dargelegt, und es sei hier nur nochmals an den scheinbaren Widerspruch zwischen Oxydationspotential und Oxydationswirkung bei den Hypochloriten in saurer und alkalischer Lösung hingewiesen.

Elektrolyse von Alkalichloriden.

Die Elektrolyse von Chlornatrium und Chlorkalium in wässeriger Lösung ist in den letzten Jahrzehnten ein außerordentlich wichtiger Zweig der chemischen Industrie geworden. Schon heute dienen weit mehr als 100 000 Pferdekräfte der Lieferung der hierfür erforderlichen elektrischen Energie. Je nachdem man die Elektrolyse leitet, kann man dabei elementares Chlor und Alkalilauge oder deren gegenseitige Einwirkungsprodukte, Hypochlorite und Chlorate, erhalten.

Die Theorie dieser verschiedenen Verfahren eingehend zu erörtern und die mannigfachen Wege ausführlich zu schildern, auf denen der Erfindertätigkeit die praktische Lösung der zahlreichen dabei auftauchenden Probleme gelungen ist, kann nicht Aufgabe dieses Handbuchs sein; in dieser Beziehung muß auf die einschlägigen Fachwerke[502]) verwiesen werden. An dieser Stelle sollen nur kurz die Grundlagen der elektrolytischen und chemischen Vorgänge, die dabei eine wesentliche Rolle spielen, besprochen werden.

Darstellung von Chlor und Alkalilauge. Bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen von NaCl oder KCl mit einer Spannung, die zu einem dauernden Stromdurchgang ausreicht, entsteht im allgemeinen an der Anode Chlorgas, an der Kathode Wasserstoff und Alkalilauge. Werden keine besonderen Maßnahmen getroffen, so verteilen sich Kathoden- und Anodenprodukte im Elektrolyten und gehen zum Teil oder vollständig durch chemische Umsetzungen in andere Stoffe über. Daher ist es erforderlich, das Zusammentreffen der Elektrolysenprodukte möglichst zu verhindern. Hierfür dienen Diaphragmen, geeignete Bewegungen oder Schichtungen der Elektrolytflüssigkeiten oder schließlich das Mittel, in der zur Entwicklung von Chlor dienenden Zelle überhaupt keine Alkalilauge zu erzeugen, sondern ein Alkalimetallamalgam, das erst in einem abgetrennten Bade auf Alkalilauge weiterverarbeitet wird. Die besten technischen Verfahren ermöglichen eine Stromausbeute an NaOH von 95 Proz.

Über die erforderliche Spannung läßt sich theoretisch so viel aussagen, daß aus einer 1-normalen Chloridlösung gasförmiges Chlor von Atmosphärendruck dauernd bei einem Anodenpotential von mindestens + 1,35 Volt, aus einer 1-normalen Alkalilauge Wasserstoffgas dauernd bei einem Kathoden-

potential von mindestens — 0,82 Volt entwickelt wird, zusammen also eine Klemmenspannung von mindestens 2,2 Volt erforderlich ist. Dazu kommt noch die Überspannung für Chlor, die an Anoden aus glattem Platin nach Versuchen von E. Müller bis zu 0,6 Volt beträgt, an den zumeist verwendeten Kohleelektroden dagegen unbeträchtlich ist, und die Überspannung für Wasserstoff, die an Eisenkathoden nur etwa 0,1 Volt ausmacht. Die tatsächlich erforderliche Spannung ist noch um den dem Ohmschen Gesetze entsprechenden Spannungsabfall im Bade größer, der gleich I · W ist, also von der Stromdichte und dem Widerstande, mithin auch von der Form und Größe der Elektroden, ihrer gegenseitigen Entfernung, ihrer Leitfähigkeit, der Leitfähigkeit und der Temperatur des Elektrolyten abhängt. In letzterer Beziehung ist zu beachten, daß die Leitfähigkeit der Alkalichloridlösungen mit der Temperatur erheblich ansteigt, und zwar bei NaCl in höherem Grade als bei KCl; Temperaturerhöhung ist also durch Herabsetzung der Spannung ein günstiger Faktor. Für den Widerstand des Elektrolyten und damit für die Spannung spielen natürlich auch die etwa angewandten Diaphragmen und die durch die sonstige Apparatur etwa bedingte Einschränkung der Stromlinien eine wesentliche Rolle. Bei den verschiedenen Verfahren schwankt die tatsächliche Klemmenspannung der einzelnen Zellen zwischen 3,4 und 5,2 Volt.

Bei einer Anodenspannung von + 1,3 bis 1,4 Volt ist mit einer anodischen Sauerstoffentwicklung durch Entladung von OH'-Ionen wegen der Überspannung des Sauerstoffs im allgemeinen nicht zu rechnen, wenn die Cl'-Konzentration genügend hoch gehalten und anderseits die OH'-Konzentration durch geeignete Vorkehrungen möglichst niedrig gehalten wird. Trotzdem tritt immer etwas Sauerstoff an der Anode auf, dessen Entstehung auf die hydrolytisch aus Chlor und Wasser gebildete unterchlorige Säure zurückzuführen ist. Die Sauerstoffmenge wird um so geringer sein, je mehr die Chlorhydrolyse zurückgedrängt wird; also wirken auch aus diesem Grunde hohe Cl'-Konzentration und geringe OH'-Konzentration günstig. Verunreinigung des Elektrolyten mit Sulfaten bewirkt natürlich ebenfalls anodische Entstehung von Sauerstoff. An Kohlenanoden wird unter diesen Verhältnissen statt O_2 Kohlendioxyd entwickelt, welches das Chlorgas verunreinigt und für die Darstellung von Chlorkalk minder geeignet macht; gleichzeitig findet ein rascherer Zerfall der Elektroden statt. In gewissem Maße werden diese Übelstände durch Paraffinieren der Elektroden verhindert, was aber andere Nachteile im Gefolge hat. Indessen halten sich in Zellenkonstruktionen, welche die Überwanderung von OH' weitgehend verhindern, Kohleanoden sehr lange. Platinelektroden sind wesentlich teurer, nicht nur durch das Material, sondern auch wegen der höheren Spannung, die teils durch die Überspannung, teils durch die höhere Stromdichte bedingt wird, wie sie an Platinelektroden mit ihren verhältnismäßig geringen Oberflächen zur Anwendung kommt. Manche Vorteile sollen die neuerdings in Aufnahme gekommenen Elektroden aus Eisenoxyden (Fe_2O_3 oder Fe_3O_4) bieten, bei denen aber auch mit einer erheblichen Überspannung zu rechnen ist und deren Widerstand bedeutend ist.

Als Material für die Diaphragmen dient in der Regel Zement oder auch Asbestpappe mit Zementanstrich. Am verbreitetsten von den Diaphragmenverfahren ist dasjenige der Chemischen Fabrik Griesheim, bei dem mit stehenden Zementdiaphragmen bei einer Badtemperatur von 90—95° unter ständiger Sättigung an KCl elektrolysiert wird. Die einzelnen Zellen erfordern

dabei (unter Anwendung von Elektroden aus Retortenkohle) 3,6—3,8 Volt Spannung (bei Eisenoxydelektroden mehr). Nun können die Diaphragmen zwar die Diffusion einschränken, die elektrische Wanderung der Ionen aber nicht verhindern; wenn also mit fortschreitender Elektrolyse die OH'-Konzentration an der Kathode zunimmt, wird ein wachsender Anteil von OH'-Ionen neben Cl'-Ionen durch das Diaphragma zur Anode gelangen und hier mit dem Chlor chemisch reagieren. Bei dem Griesheimer Verfahren soll dem durch diskontinuierlichen Betrieb entgegengewirkt werden; wenn die Kathodenlauge 6—7 Proz. KOH neben 12—15 Proz. KCl enthält, wird die Elektrolyse unterbrochen und die kathodische Flüssigkeit im Vakuum eingedampft, bis der größte Teil des Chlorids auskristallisiert.

Um auch bei kontinuierlichem Betriebe die OH'-Ionen von dem Anodenraume fernzuhalten, läßt man z. B. bei dem Verfahren von Hargreaves und Bird den Elektrolyten ständig in der Richtung von der Anode zur Kathode durch das Diaphragma strömen; gleichzeitig wird bei den meisten Ausführungsformen die kathodisch entstandene Alkalilauge durch Einleiten von CO_2 in Carbonat übergeführt und damit das OH'-Ion durch das viel langsamer wandernde CO_3''-Ion ersetzt. Die kathodische Flüssigkeit wird durch Dampf von der unmittelbar am Diaphragma anliegenden, gitterförmigen Kathode abgespült, so daß die OH'-Ionen aus dem Stromfelde entfernt werden; an der Anode fließt frische Salzlösung kontinuierlich nach. Zum Wegspülen der Kathodenlauge wird an Stelle von Dampf nach Townsend Mineralöl benutzt.

Eine horizontale Anordnung der Diaphragmen hat den Vorteil, daß zum Fernhalten der Alkalilauge vom Anodenraum ihr höheres spezifisches Gewicht ausgenutzt werden kann, indem man für eine geeignete Schichtung des Elektrolyten sorgt, bei gleichzeitiger Heizung von oben her und vollkommener Rückdrängung der OH'-Ionen von der Anode durch Gegenbewegung des Elektrolyten (Verfahren von Billiter).

Die letztgenannten Mittel lassen sich aber auch ohne Diaphragmen anwenden, wenn man die gewünschte Schichtung des Elektrolyten nur durch eine geeignete Form der Zelle erreicht — dies geschieht bei dem sogenannten Glockenverfahren, wobei die Chlorentwicklung innerhalb einer undurchlässigen, nicht ganz bis auf den Boden der Zelle reichenden Glocke stattfindet, während die Kathode außerhalb der Glocke sich befindet; die erforderliche Spannung liegt hier, wegen des größeren Widerstandes der Lösung, etwas höher.

Am wirksamsten wird die Vermischung von Chlor und Alkali bei dem Quecksilberverfahren verhindert, das auf dem Prinzip beruht, an einer Kathode aus Quecksilber überhaupt kein Alkalihydroxyd, sondern nur Amalgam zu erzeugen. Allerdings darf nur auf eine sehr geringe Konzentration von Alkalimetall im Amalgam (etwa 0,02 Proz.) hingearbeitet werden, weil andernfalls durch selbsttätige Zersetzung des Amalgams in der Zelle selbst doch wieder Hydroxyd entstehen und das Amalgam zähflüssig werden würde. Anderseits ist es bei der Weiterverarbeitung des Amalgams in dem zweiten Zellenraume erforderlich, dieses möglichst schnell und möglichst vollständig von seinem Alkalimetallgehalt zu befreien. Diese beiden Erfordernisse werden bei den einzelnen Ausführungsformen in verschiedener Weise erfüllt. Bei dem Verfahren von Castner bildet das Quecksilber einen Mittelleiter, der durch Schaukeln der ganzen Anordnung abwechselnd zwischen

den äußeren Anodenzellen und der inneren Kathodenzelle hin und her bewegt wird; durch einen Nebenschluß werden etwa 90 Proz. des Stromes auch in die Amalgamzelle geleitet und so die rasche Zersetzung des Amalgams durch anodische Polarisation befördert. In den Apparaten von Kellner wird zu dem gleichem Zwecke das Amalgam mit Eisen in Berührung gebracht, so daß sich ein kurzgeschlossenes Element bildet; an Stelle des Schaukelns wird bei ruhendem Apparat das Quecksilber durch mechanische Mittel hin und her befördert. Der Vorteil des Quecksilberverfahrens, chemisch reine, hochkonzentrierte Alkalilauge mit sehr guter Stromausbeute zu gewinnen, muß allerdings durch hohe Zellenspannung, 4—5 Volt, erkauft werden.

Darstellung von Hypochlorit. Unterläßt man die Trennung der bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösung an den beiden Elektroden entstandenen Produkte, so wird je nach den Umständen Hypochlorit oder Chlorat gebildet. Daß Hypochlorit bei der Elektrolyse nicht etwa als primäres Elektrolysenprodukt entsteht, sondern in seiner weitaus größten Menge erst sekundär durch irreversible chemische Reaktionen, ist durch zahlreiche Untersuchungen sichergestellt. Um die Einwirkung möglichst ausschließlich und möglichst vollständig nach dem Schema $Cl_2 + 2OH' \rightarrow ClO' + Cl' + H_2O$ verlaufen zu lassen, muß man eine Reihe von Bedingungen einhalten. Man elektrolysiert in neutraler oder schwach alkalischer Lösung, weil in saurer Lösung zu wenig ClO' gebildet und außerdem durch gleichzeitig entstehende HClO die Chloratbildung befördert würde; anderseits würde in stärker alkalischer Lösung das ClO' nicht inmitten des Elektrolyten, sondern schon unmittelbar an der Anode entstehen und dadurch zu Verlusten infolge von Chloratbildung und Sauerstoffentwicklung Anlaß geben, außerdem Sauerstoff durch unmittelbare Entladung von OH' entwickelt werden. Hohe Cl'-Konzentration wäre günstig, kann aber nicht angewandt werden, da sich bei der Elektrolyse nur ein geringer Teil des Chlorids in Hypochlorit überführen läßt und der Rest mit der nur einmal verwendbaren Bleichlauge verloren geht. In der Regel elektrolysiert man Lösungen von etwa 10 Proz. NaCl. Günstig sind ferner — immer in Übereinstimmung mit der Theorie — hohe anodische Stromdichte, hohes Anodenpotential und niedrige Temperatur; diese wird durch Kühlung auf etwa 20° erhalten. Als Anodenmaterial bewähren sich besonders Platin und Platiniridium, weniger gut Kohle, deren mechanischer Zerfall und chemischer Angriff zur Verunreinigung der Bleichlaugen beitragen. Auch die kathodische Stromdichte muß hoch gewählt werden, um das ClO'-Ion von der Kathode fernzuhalten und dadurch vor kathodischer Reduktion zu schützen. Dem gleichen Zwecke dienen Membranen, die durch Zusätze zu dem Elektrolyten um die Kathode erzeugt werden; als membranbildend haben sich z. B. Chromate und anderseits Kalk-Harzseifen bewährt. Zur Erzielung hinreichend schneller Produktion und der für guten Nutzeffekt erforderlichen Stromdichten muß man in der Praxis Spannungen anwenden, die die theoretisch berechneten weit übersteigen, nämlich 4,5—6,5 Volt für jede Zelle. Der Energieverbrauch, auf das Kilogramm aktives Chlor berechnet, stellt sich daher wesentlich höher, als wenn man Chlor und Alkali für sich erzeugt und außerhalb der Zelle aufeinander wirken läßt. Auch der Salzverbrauch ist bei der direkten Hypochloritdarstellung mindestens doppelt so groß, diese bietet aber den Vorteil einfacher und leicht zu bedienender Apparatur. Die zahlreichen Apparate für Hypochloritdarstellung von Kellner, Haas und Oettel, Schuckert, Siemens & Halske u. a. unterscheiden sich grundsätzlich nur

durch die Art und Anordnung der Elektroden, die zum großen Teil als Mittelleiter eingebaut werden, ferner in der Zirkulation der Lösung, der Art ihrer Kühlung usw.

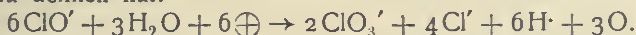
Darstellung von Chlorat. Der Mechanismus der Entstehung von Chlorat bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen ist in seiner Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen durch zahlreiche Untersuchungen von Oettel, Wohlwill, Haber, Lorenz, Foerster, E. Müller u. a. erforscht und großenteils aufgeklärt worden. Es scheint festzustehen, daß ClO_3' niemals direkt, sondern stets aus Hypochlorit entsteht, und zwar liegen die Ausbeuteverhältnisse am günstigsten, wenn dieser Übergang von Hypochlorit in Chlorat rein chemisch, nach der aus kinetischen Versuchen wahrscheinlich gemachten Reaktionsgleichung:



$$ClO' + 2\,ClOH \rightarrow ClO_3' + 2\,Cl' + 2\,H^{\cdot}$$

(vgl. S. 162) erfolgt. Dies ist in schwach angesäuerter Lösung der Fall, wobei Temperaturerhöhung günstig wirkt. In neutraler Lösung fehlt es an HClO, auch wird der nicht rasch zur Chloratbildung verbrauchte Anteil von ClO′ leicht an der Anode unter Sauerstoffentwicklung zersetzt oder an der Kathode reduziert. Bei richtig geleiteter Elektrolyse dagegen wird nach kurzer Zeit alles entstehende Hypochlorit zur Chloratbildung verbraucht, so daß von da an die Hypochloritkonzentration auf einem konstanten kleinen Werte bleibt und die Stromausbeute an Chlorat 95—99 Proz. erreichen kann. Starke Ansäuerung ist ungünstig, weil es dann an OH′ fehlt, um das primär entstandene Chlor in Hypochlorit überzuführen.

Ganz anders verlaufen die Umsetzungen in alkalischer Lösung. Hier spielt neben der rein chemischen die anodische Entstehung von Chlorat eine wesentliche Rolle, die man sich wahrscheinlich nach folgender Reaktionsgleichung zu denken hat:



$$6\,ClO' + 3\,H_2O + 6\oplus \rightarrow 2\,ClO_3' + 4\,Cl' + 6\,H^{\cdot} + 3\,O.$$

Es wird also dabei ein bestimmter Bruchteil des Sauerstoffs gasförmig entwickelt ($^1/_3$) und geht so verloren. Daneben geht natürlich Sauerstoffentwicklung durch unmittelbare Entladung von OH′-Ion.

Bei der technischen Ausführung wird meist in schwach saurer Lösung gearbeitet, mit Anoden aus Platin oder Platiniridium und Kathoden aus den verschiedensten Materialien. Dem Elektrolyten werden verschiedene Zusätze gegeben, deren vorteilhafte Wirkung z. T. wohl auf der katalytischen Beschleunigung der Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat beruht, wie bei Vanadinsalzen, während die Wirkung eines Zusatzes von Chromaten noch nicht völlig aufgeklärt ist. Man elektrolysiert im allgemeinen Lösungen von etwa 25 Proz. KCl, bei einer Badtemperatur von 70—75°, mit hoher Stromdichte und einer Zellenspannung von 4,5—5,5 Volt. Wegen der die theoretische weit übersteigenden Spannung ist trotz hoher Stromausbeute die Energieausbeute nur etwa 40 Proz. Die heißen Kaliumchloratlösungen werden entweder in nahezu gesättigtem Zustande aus den Zellen entfernt oder man läßt das Salz in den Zellen selbst auskristallisieren.

Physiologisches.

Elementares Chlor ist infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit ein äußerst stark ätzend wirkendes Gift. Nach Versuchen von K. B. Lehmann[503]) ist ein Gehalt der Luft an Chlor bei 0,01 Proz. lebensgefährlich; 0,001 Proz.

rufen bereits schwere Schädigungen der Lunge hervor; 0,0001 Proz. sind zwar unschädlich, reizen aber noch die Atmungsorgane. Viel weniger schädlich ist nach demselben Forscher[504]) ein Gehalt der Luft an Chlorwasserstoffdampf: 0,01 Proz. HCl können noch als zulässig bezeichnet werden, selbst 0,1 Proz. werden für einige Minuten noch ohne Gefahr ertragen. HCl-Dampf wirkt besonders reizend auf die Augen, die Schleimhäute und die Atmungsorgane. Die wässerige Salzsäure hat physiologisch die Wirkung aller starken Säuren. Da der Magensaft erhebliche Mengen HCl (bis 0,1 n) enthält, so wird bei Verdauungsstörungen Salzsäure auch als Heilmittel benutzt.

Die Chloride, insbesondere Kochsalz, weisen physiologisch die sogenannten Salzwirkungen auf, die sich nicht als spezifisch chemische, sondern als physikalische, osmotische Wirkungen deuten lassen. Deutlich zeigt sich die wasseranziehende Wirkung bei der Anwendung des Kochsalzes zur Konservierung von Fleisch und anderen Nahrungsmitteln. Am lebenden Körper sind die Folge dieser Wirkungen je nach der Konzentration der Lösung mehr oder weniger starke örtliche Reizerscheinungen; als gelinde Reizmittel für die Schleimhäute und die Haut finden daher Salzlösungen vielfache praktische Anwendung, so die Kochsalzquellen, Solquellen, Mutterlaugen und das Meerwasser.

Die Hypochlorite haben als starke Oxydationsmittel naturgemäß auch starke physiologische Wirkungen. So wird besonders der Chlorkalk als Desinfektionsmittel in großem Maßstabe benutzt. Besonders auffallend sind die Eigenschaften einer alkalischen Lösung von Natriumhypochlorit, des sogenannten „Antiformins“[505]), das die meisten anorganischen, organischen und organisierten Substanzen, auch Bakterien, völlig auflöst, dagegen die Tuberkelbazillen unangegriffen läßt, so daß es zur Aufsuchung von Tuberkelbazillen mit Erfolg Anwendung findet.

Chlorate, als schwächere Oxydationsmittel, stehen auch in ihrer physiologischen Wirkung hinter den Hypochloriten zurück. $KClO_3$ wird wegen seiner örtlich desinfizierenden und reizenden Wirkung bei Mund- und Rachenaffektionen viel benutzt. Innerlich genommen (schon beim Verschlucken von Gurgelwasser!), ist es dagegen sehr giftig, da es den Blutfarbstoff in Methämoglobin verwandelt.

Natriumperchlorat hat sich in Tierversuchen[506]) als Krämpfe und Lähmungen hervorrufendes Gift gezeigt.

Literatur.

1) Scheele, Mém. chim., traduits du suédois **1**, 66, Dijon 1785.
2) Berthollet, Mém. acad. scienc. 276, 1775; Gilberts Ann. **42**, 299, 1812.
3) Gay-Lussac u. Thénard, Mém. soc. phys. chim. d'Arcueil **2**, 357, 1807; Rech. phys. chim. **2**, 93, 1811; Gay-Lussac, Ann. chim. **91**, 96, 1814.
4) H. Davy, Phil. Trans. Roy. Soc. **100**, 231, 1810.
5) Berzelius, Gilberts Ann. **37**, 458, 1811; **38**, 217, 1811; **42**, 288, 299, 1812.
6) Klason, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **23**, 330, 1890.
7) Forchhammer, Ann. of Phil., New series **1**, 50, 1821.
8) Niklès, Compt. rend. **60**, 479, 1865.
9) Fisher, Journ. Chem. Soc. **33**, 409, 1878.
10) Berthelot, Compt. rend. **91**, 251, 1880.
11) W. B. Holmes, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1277, 1907.
12) Graebe, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 43, 1902; S. J. Lewis u. E. Wedekind, Ztschr. f. angew. Chem. **22**, 580, 1909.

13) Orlowsky, Ztschr. f. anal. Chem. **11**, 38, 1872.
14) Mermet, Bull. soc. chim. (2) **21**, 541, 1874.
15) Kämmerer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **9**, 1548, 1876.
16) Cl. Winkler, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **20**, 184, 1887; **22**, 1076, 1889.
17) Thiele, Lieb. Ann. **253**, 239, 1889.
18) Gooch u. Kreider, Ztschr. f. anorg. Chem. **7**, 17, 1894.
19) Graebe, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **34**, 645, 1901.
20) J. Sand, Ztschr. f. physik. Chem. **50**, 456, 1904; H. Sirk, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 261, 1905.
21) Mond, Chem. Centralbl. **1887**, S. 1419 u. 1066; Mond u. Eschellmann, Chem. Centralbl. **1888**, S. 1193.
22) Dunlop, Dingl. Polyt. Journ. **151**, 48, 1859.
23) Goldschmidt u. E. Davis, Engl. Pat. 6416, 6698, 6831, 1890; Journ. of Soc. Chem. Ind. **10**, 463, 1891.
24) Taylor, Engl. Pat. 13025, 1884.
25) Wallis, D. R. P. 71095, 1892.
26) Vogt u. Scott, Engl. Pat. 12074, 1893; Patentbl. **15**, 332.
27) Donald, D. R. P. 45104; Journ. Soc. Chem. Ind. **9**, 1130, 1890.
28) Alsberg, Ztschr. angew. Chem. **1889**, S. 695.
29) Schloesing, Compt. rend. **55**, 284, 1862; Dingl. Polyt. Journ. **166**, 197, 1862.
30) Weldon, Engl. Pat. 26. Januar 1867, 14. August 1868; G. Lunge u. Zahorsky, Ztschr. f. angew. Chem. **1892**, 631; Weldon, Jahresber. d. Chemie **1867**, S. 911; **1869**, S. 1031; **1871**, S. 1009; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **3**, 873, 1870; Dingl. Polyt. Journ. **198**, 227, 1870; Chem. Centralbl. **1870**, 76; Chem. News **22**, 142, 1870; Dingl. Polyt. Journ. **201**, 354, 1871; **245**, 24, 1882; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **15**, 398, 1882.
31) Deacon, Chem. News **22**, 157, 1870; Journ. Chem. Soc. **10**, 725, 1872; Wislicenus, Jahresber. d. Chem. **1873**, S. 1012; Hensgen, Dingl. Polyt. Journ. **227**, 369, 1878; Hautefeuille u. Margottet, Compt. rend. **109**, 641, 1889; Le Chatelier, Compt. rend. **109**, 664, 1889.
32) Vogel v. Falckenstein, Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 763, 1906; Ztschr. f. physik. Chem. **59**, 313, 1907.
33) Vogel v. Falckenstein, Ztschr. f. physik. Chem. **65**, 371, 1909.
34) G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1380, 1906.
35) J. A. Harker, Ztschr. f. physik. Chem. **9**, 673, 1892.
36) Lunge u. Marmier, Ztschr. f. angew. Chem. **1897**, S. 105.
37) W. Nernst u. H. v. Wartenberg, Ztschr. f. physik. Chem. **56**, 543, 1906.
38) Holborn u. Henning, Ann. d. Phys. (4) **18**, 739, 1905; (4) **23**, 809, 1907.
39) F. Dolezalek, Ztschr. f. physik. Chem. **26**, 334, 1898.
40) L. Löwenstein, Ztschr. f. physik. Chem. **54**, 726, 1906.
41) F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen. Oldenbourg, München 1905, S. 163.
42) M. G. Levi u. V. Bettoni, Gaz. chim. ital. **35**, I, 320, 1905; M. G. Levi u. M. Voghera, Gaz. chim. ital. **36**, I, 513, 1906.
43) A. Moser u. N. Isgarischew, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 613, 1910.
44) Siehe besonders Lunges Handb. d. Sodaindustrie.
45) K. Strecker, Wied. Ann. **13**, 20, 1881.
46) T. Martini, Atti dell' Inst. Veneto (5) **7**, 491, 1880—81.
47) H. Jahn, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **15**, 1242, 1882; Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien **85**, II, 778, 1882.
48) J. Dewar, Chem. News **51**, 27, 1885; Phil. Mag. (5) **18**, 210, 1884.
49) R. Knietsch, Lieb. Ann. **259**, 124, 1890.
50) A. Ladenburg, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **11**, 822, 1878.
51) Gay-Lussac u. Thénard, Rech. phys. chim. **2**, 128, 1811.
52) R. Bunsen, Lieb. Ann. **86**, 265, 1853.
53) A. Leduc, Compt. rend. **116**, 968, 1893; **125**, 571, 1897; **140**, 642, 1905.
54) H. Moissan u. Binet du Jassoneix, Compt. rend. **137**, 1198, 1905; Ann. chim. phys. (8) **1**, 145, 1904; Bull. soc. chim. (3) **31**, 997, 1904.
55) E. Ludwig, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **1**, 232, 1868.

56) F. P. Treadwell u. W. A. K. Christie, Ztschr. f. angew. Chem. **18**, 1934, 1905; Ztschr. f. anorg. Chem. **47**, 446, 1905.
57) M. Pier, Ztschr. f. physik. Chem. **62**, 385, 1908.
58) Friedel u. Crafts, Compt. rend. **107**, 301, 1888.
59) V. u. C. Meyer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **12**, 1426, 1879.
60) Seelheim, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **12**, 2066, 1879.
61) Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. **84**, 947, 1879.
62) V. Meyer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **12**, 2202, 1879.
63) Crafts, Compt. rend. **90**, 183, 1880.
64) V. Meyer u. H. Züblin, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **13**, 399, 1880.
65) V. Meyer u. C. Langer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **15**, 2769, 1882.
66) Crafts, Compt. rend. **90**, 183, 1880; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **16**, 457, 1883; Compt. rend. **98**, 1259, 1884.
67) Lieben, Compt. rend. **89**, 353, 1879.
68) M. Reinganum, Phys. Ztschr. **6**, 514, 1905.
69) V. Meyer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **21**, 2018, 1888.
70) Friedel u. Crafts, Compt. rend. **107**, 301, 1888.
71) J. Sperber, Ztschr. f. anorg. Chem. **14**, 164, 374, 1897.
72) T. Martini, Atti dell' Inst. Veneto (7) **4**, 1113, 1892/93.
73) Regnault, Rel. des expériences **2**, 149, 1862; Mém. de l'Acad. **26**, 1, 1862; eine Zusammenstellung über spez. Wärme bei H. Petrini, Ztschr. f. physik. Chem. **16**, 112, 1895.
74) Mallard u. Le Chatelier, Compt. rend. **93**, 962, 1014, 1076, 1881; Recherches expérimentales, Paris 1883 u. Ann. d. Mines 1883.
75) Langen, Mitteilungen über Forschungsarbeiten a. d. Gebiete d. Ingenieurwesens. Heft 8, Berlin 1903 bei J. Springer.
76) Holborn u. Henning, Ann. d. Phys. (4) **23**, 809, 1907.
77) Vgl. bes. Nernst, Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 265, 1911.
77a) A. O. Rankine, Proc. Roy. Soc. A **86**, 162, 1912.
78) Gernez, Compt. rend. **74**, 660, 1872.
79) Morren, Compt. rend. **68**, 376, 1869.
80) Liveing u. Dewar, Chem. News **47**, 121, 1883.
81) K. Angström u. W. Palmaer, Oefvers. K. Vet. Ak. Förh. **1893**, S. 389.
82) Salet, Ann. chim. phys. (4) **28**, 24, 1875.
83) Chantard, Compt. rend. **79**, 1123, 1874.
84) Ciamician, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **77**, II, 839, 1878.
85) J. M. Eder u. E. Valenta, Das Spektrum des Chlors. Wien 1899. Denkschrift d. Wien. Akad., März 1899.
86) Dulong, Ann. chim. phys. (2) **31**, 154, 1826.
87) Mascart, Compt. rend. **86**, 321, 1878.
88) Croullebois, Ann. chim. phys. (4) **20**, 136, 1870.
89) J. W. Brühl, Ztschr. f. phys. Chem. **7**, 191, 1891.
90) E. Conrady, Ztschr. f. phys. Chem. **3**, 226, 1889.
91) F. Eisenlohr, Ztschr. f. physik. Chem. **75**, 585, 1910.
92) Budde, Pogg. Ann. **144**, 213, 1871.
93) Tyndall, Pogg. Ann. **116**, 10, 1862.
94) Roscoe u. Schorlemmer, Lehrbuch, Braunschweig 1877, I, 103.
95) A. Richardson, Phil. Mag. (5) **32**, 277, 1891.
96) Shenstone, Proc. Chem. Soc. **13**, Nr. 173, S. 2, 1897.
97) W. H. Perkin, Journ. Chem. Soc. **65**, 20, 1894.
98) H. Jahn, Wied. Ann. **43**, 280, 1891.
99) O. Humburg, Ztschr. physik. Chem. **12**, 414, 1893.
99a) A. Heurung, Ann. d. Phys. (4) **36**, 153, 1911.
100) Henrichsen, Wied. Ann. **22**, 121, 1884; **34**, 180, 1888; **45**, 38, 1892.
101) Faraday, Pogg. Ann. **73**, 276, 1848.
102) F. Linde, Wied. Ann. **56**, 546, 1895.
103) F. Ritter, Ann. d. Phys. (4) **14**, 118, 1904.
104) A. Orgler, Inaug.-Diss. Berlin 1899.
105) M. Baille, Ann. chim. phys. (5) **29**, 181, 1883.

106) E. Warburg u. F. R. Gorton, Ann. d. Phys. (4) **18**, 128, 1905.
107) Matthies, Ann. d. Phys. (4) **18**, 473, 1905; Phys. Ztschr. **6**, 729, 1905.
108) G. Bode, Phys. Ztschr. **6**, 618, 1905.
108a) Reichenheim, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **11**, 168, 1909.
108b) R. Raisch, Ann. d. Phys. (4) **36**, 907, 1911.
109) J. Franck u. P. Pringsheim, Verh. d. Phys. Ges. **13**, 328, 1911.
110) K. Kellner, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 500, 1902; Engl. Pat. 22438 vom 23. Dez. 1891; D. R. P. 67980 vom 5. Februar 1892.
111) Vernon, Chem. News **63**, 67, 1891.
112) J. W. Mellor, Proc. Chem. Soc. **20**, 140, 196, 1904.
113) F. Ruß, Monatshefte f. Chem. **26**, 627, 1905; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 1310, 1905.
114) E. Briner u. E. Durand, Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 706, 1908.
115) G. Kümmell u. F. Wobig, Ztschr. f. Elektrochem. **15**, 252, 1909.
116) G. Kümmell u. F. Wobig, Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 409, 1911.
117) R. Fabinyi, Phys. Ztschr. **7**, 63, 1906.
118) J. v. Ferentzy, Chem.-Ztg. **32**, 285, 1908.
119) Faraday, Phil. Trans. **113**, 189, 1823.
120) Niemann, Brandes Arch. **36**, 18.
121) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 1862; Jahresber. d. Chemie **1863**; Rél. des expériences, Paris **2**, 633, 1862.
122) Olszewski, Monatshefte **5**, 127, 1884.
123) R. Knietsch, Lieb. Ann. **259**, 100, 1890.
124) A. Lange, Ztschr. angew. Chem. **13**, 683, 1900.
125) J. Drugman u. W. Ramsay, Journ. Chem. Soc. **77**, 1228, 1900.
126) F. M. G. Johnson u. D. Mc Intosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1138, 1909.
127) Th. W. Richards, Carnegie-Publ. Nr. 7; Ztschr. f. physik. Chem. **49**, 1, 1904; Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 519, 1907.
128) A. A. Trussewitsch, Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 360, 1890.
129) L. Grunmach, Ann. Phys. (4) **4**, 374, 1901.
130) R. Knietsch, nach Landolt-Börnstein Tabellen, 3. Aufl., S. 383.
131) T. Estreicher u. M. Staniewski, Anz. Akad. d. Wiss. Krakau 1910, A, S. 349.
132) T. Estreicher u. A. Schnerr, Anz. Akad. d. Wiss. Krakau 1910, A, S. 345.
133) Bleekrode, Proc. Roy. Soc. London **37**, 339, 1884.
134) Dechant, Monatsh. **5**, 615, 1884.
135) F. Linde, Wied. Ann. **56**, 563, 1895.
136) W. D. Coolidge, Wied. Ann. **69**, 25, 1899.
137) P. Eversheim, Ann. d. Phys. (4) **13**, 492, 1904.
138) E. Beckmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **51**, 96, 1906.
139) R. Abegg, Versuch einer Theorie der Valenz u. d. Molek.-Verb. Christiania 1902.
140) Abegg u. Bodländer, Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 477, 1899.
141) Abegg, Auerbach, Luther, Messungen elektromotor. Kräfte. Halle 1911.
142) A. Classen u. B. Zahorsky, Ztschr. anorg. Chem. **4**, 100, 1893.
143) Roozeboom, Rec. d. Trav. chim. Pays-Bas **3**, 59, 1884; **4**, 69, 1885; Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 452, 1888.
144) Ditte, Compt. rend. **95**, 1283, 1882.
145) Faraday, Quart. Journ. Sc. Litt. Arts **15**, 71, 1823.
146) Vgl. auch Göpner (Ber. Deutsch. chem. Ges. **8**, 287, 1875), der sich das Chlorhydrat als $HCl + HOCl + 9 H_2O$ konstituiert dachte, und die Entgegnungen Schiffs, ebenda **8**, 419, 1875.
147) Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **70**, 426, 1839.
148) Isambert, Compt. rend. **86**, 481, 1878.
149) Le Chatelier, Compt. rend. **99**, 1074, 1884.
150) L. W. Winkler, siehe Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, 3. Aufl., S. 532 u. 601.
151) Gay-Lussac, Ann. chim. phys. (3), **7**, 113, 1843.
152) Pelouze, Ann. chim. phys. (3) **7**, 176, 1843.
153) Schönfeld, Lieb. Ann. **95**, 8, 1855.
154) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **5**, 318, 1875.
155) H. Euler, Wied. Ann. **63**, 273, 1897.

156) Hüfner, Wied. Ann. **60**, 134, 1897; Ztschr. f. phys. Chem. **27**, 227, 1898.
157) Pedler, Journ. Chem. Soc. **57**, 613, 1890.
158) Klimenko u. Pekatoros, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **21**, 57, 1889.
159) Gore, Proc. Roy. Soc. **44**, 151, 1888; Chem. News **57**, 184, 1888; **60**, 271, 1889.
160) Berthelot, Compt. rend. **91**, 191, 1880.
161) Kumpf, Beibl. z. Wied. Ann. **6**, 276, 1882.
162) Kohn u. O'Brien, Journ. Soc. Chem. Ind. **17**, 1100, 1898.
163) Goodwin, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **15**, 3039, 1883.
164) Schulze, Journ. f. prakt. Chem. (2) **24**, 168, 1881.
165) Roozeboom, Rec. d. trav. chim. Pays-Bas **4**, 379, 1885.
166) W. J. Jones, Journ. chem. soc. **99**, 392, 1911.
167) D. Mc Intosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 71, 1911.
168) Berthelot u. Guntz, Ann. chim. phys. (6), **7**, 138, 1886.
169) Melsens, Compt. rend. **76**, 92, 1873.
170) Boussingault, Compt. rend. **78**, 453, 526, 593, 1874.
171) Priestley, Observ. on diff. kinds of air **3**, 208, 1772.
172) Gay-Lussac u. Thénard, Rech. phys. chim. **1**, 311, **2**, 128, Paris 1811.
173) F. Dolezalek, Ztschr. physik. Chem. **36**, 321, 1898.
174) M. Bodenstein u. Geiger, Ztschr. f. physik. Chem. **49**, 70, 1904.
175) F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen. München 1905, S. 91.
176) W. Nernst, Lehrbuch, 6. Aufl., S. 709.
177) W. Nernst, Sitzungsber. Preuß. Akad. **1909**, S. 264; Ztschr. f. Elektrochem. **15**, 687, 1909.
178) A. Coehn u. A. Wassiljewa, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **42**, 3183, 1909.
179) Mallard u. Le Chatelier, Ann. des mines (8) **4**, 379, 1883.
180) V. Meyer u. C. Langer, Pyrochem. Unters., Braunschweig 1885, S. 67.
181) L. Löwenstein, Diss. Göttingen 1905; Ztschr. f. physik. Chem. **54**, 15, 1906.
182) M. Bodenstein, Ztschr. f. physik. Chem. **49**, 61, 1904.
183) Lühn, Diss. Heidelberg 1892; A. Gautier u. H. Hélier (Compt. rend. **124**, 1128, 1267, 1897) geben an, daß weder trockenes noch feuchtes Chlorknallgas nach 15½ Monaten im Dunkeln eine Vereinigung aufweisen.
184) Fr. Freyer u. V. Meyer, Ztschr. f. physik. Chem. **11**, 28, 1893.
185) J. W. Mellor u. Russell, Journ. Chem. Soc. **81**, 1272, 1902.
186) H. Sirk, Ztschr. f. physik. Chem. **61**, 545, 1908.
187) Dixon, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 2419, 1905; vgl. W. Nernst, Phys.-chem. Betrachtungen über den Verbrennungsprozeß in den Gasmotoren. Berlin 1905.
188) W. Cruikshank, Nicholsons Journ. (1) **5**, 202, 1801.
189) Dalton, A new System of Chem. Phil. S. 300, 1809; siehe auch Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem., S. 1006, 1903.
190) Draper, Phil. Mag. (3) **25**, 9, 1844; (3) **26**, 473, 1845.
191) Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. **100**, 488, 1857; siehe Ostwalds Klassiker Nr. 34 u. 38, 1892.
192) W. Nernst, Theoret. Chemie, 6. Aufl., S. 768.
193) Bevan, Proc. Roy. Soc. London **72**, 5, 1903; Proc. Cambridge Phil. Soc. **12**, V, 398, 1904.
194) Pringsheim, Wied. Ann. **32**, 384, 1887.
195) B. Dixon, Ztschr. physik. Chem. **42**, 313, 1903; Journ. Soc. chem. Ind. **25**, 145, 1906.
196) J. W. Mellor, Proc. Chem. Soc. **20**, 53, 140, 196, 1904.
197) J. W. Mellor, Journ. Chem. Soc. **79**, 216, 1901; **81**, 1280, 1292, 1902.
198) Ch. Burgess u. D. L. Chapman, Proc. Roy. Soc. **74**, 400, 1905; Journ. Chem. Soc. **89**, 1399, 1906.
199) D. L. Chapman u. P. S. Mc Mahon, Journ. chem. Soc. **95**, 135, 959, 1717, 1909; **97**, 845, 1910.
200) Luther u. E. Goldberg, Ztschr. physik. Chem. **56**, 43, 1906.
201) W. P. Jorissen u. W. E. Ringer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **39**, 2093, 1906.
202) Konsortium für elektrochemische Industrie, D. R. P. 157043 u. 157044, 1903.
203) A. Coppadoro, Gazz. chim. **39**, II, 616, 1910.
204) K. Strecker, Wied. Ann. **17**, 85, 1882.

205) P. A. Müller, Diss. Breslau 1882; Auszug Wied. Ann. **18**, 94, 1883; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **16**, 214, 1883.
206) Vincent u. Chappuis, Journ. de Phys. (2) **5**, 58, 1886.
207) Leduc u. Sacerdote, Compt. rend. **125**, 397, 1897.
208) Leduc, Compt. rend. **125**, 571, 1897.
209) Ph. A. Guye, Arch. Sc. phys. et nat. Genève (4) **24**, 34, 1907; Bull. soc. chim. (4) **5**, 339, 1909.
210) R. W. Gray u. F. P. Burt, Journ. chem. Soc. **95**, 1633, 1909; Chem. News **103**, 161, 170, 1911.
211) O. Scheuer, Compt. rend. **149**, 599, 1909; Ztschr. f. physik. Chem. **68**, 575, 1910; Journ. d. chim. phys. **8**, 289, 1910.
212) Crafts, Compt. rend. **90**, 309, 1880.
213) Crafts u. V. Meyer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **13**, 423, 1880.
214) H. Biltz, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 354, 1892.
215) A. Masson, Compt. rend. **44**, 464, 1857; Phil. Mag. (4) **13**, 533, 1857.
216) W. Nernst, Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 265, 1911.
217) M. Pier, Ztschr. f. physik. Chem. **66**, 759, 1909.
218) L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. (4) **23**, 809, 1907.
219) J. Thomsen, Pogg. Ann. **148**, 177, 1873; Thermoch. Untersuch. II, S. 8.
220) J. W. Brühl, Ztschr. f. physik. Chem. **7**, 25, 1891.
221) K. Angström u. W. Palmaer, Oefvers. af K. Svenska Vet. Akad. Förh. **1893**, S. 389.
222) Julius, Verh. d. Akad. d. Wiss. Amsterdam 1892, I, Nr. 1.
223) Bädeker, Ztschr. f. physik. Chem. **36**, 305, 1901.
224) Buff u. Hofmann, Lieb. Ann. **113**, 129, 1860.
225) J. J. Thomson, Ztschr. f. Elektrochem. **2**, 278, 308, 1895.
226) Davy u. Faraday, Phil. Trans. of the Roy. Soc. **113**, 164, 1823; Faraday, Ann. chim. phys. (3) **15**, 168, 1845.
227) D. Mc Intosh u. B. D. Steele, Proc. Roy. Soc. **73**, 450, 1904; Steele, Mc Intosh u. E. H. Archibald, Ztschr. f. physik. Chem. **55**, 129, 1906.
228) Estreicher, Ztschr. f. physik. Chem. **20**, 605, 1896.
229) A. Ladenburg u. Krügel, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **33**, 637, 1900.
230) Olszewski, Monatsh. f. Chem. **5**, 127, 1884.
231) E. Beckmann u. P. Waentig, Ztschr. f. anorg. Chem. **67**, 17, 1910.
232) Ansdell, Proc. Roy. Soc. **30**, 117, 1880; Chem. News **41**, 75, 1880.
233) F. F. Rupert, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 851, 1909.
234) Faraday, Phil. Trans. Roy. Soc. **135**, I, 155, 1845.
235) P. H. Eliott u. D. Mc Intosh, Journ. of Phys. Chem. **12**, 163, 1908.
236) Tsuruta, Phil. Mag. (5) **35**, 435, 1893.
237) O. C. Schaefer u. H. Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **13**, 669, 1909.
238) Helbig u. Fausti, Ztschr. angew. Chem. **1904**, S. 17; Atti R. Accad. Lincei (5) **13**, 30, 1904.
239) Gore, Phil. Mag. (4) **29**, 54, 1865.
240) Bleekrode, Wied. Ann. **23**, 101, 1884.
241) Hittorf, Wied. Ann. **3**, 161, 1878; **4**, 374, 1878.
242) Archibald u. Mc Intosh, Proc. Roy. Soc. **73**, 454, 1904; Journ. Chem. Soc. **85**, 919, 1904; J. W. Walker, Mc Intosh u. Archibald, Journ. Chem. Soc. **85**, 1098, 1904; Mc Intosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 26, 1905; Steele, Proc. Roy. Soc. **74**, 320, 1905; Steele, Mc Intosh u. Archibald, Proc. Roy. Soc. **74**, 321, 1905; Ztschr. f. physik. Chem. **55**, 129, 1906; Mc Intosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 588, 1906; Archibald, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1416, 1907.
242a) E. Beckmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **74**, 297, 1912.
243) Pickering, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **26**, 277, 1893.
244) Roozeboom, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **3**, 87, 1884; Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 459, 1888.
245) Pierre u. Puchot, Compt. rend. **82**, 45, 1876.
246) H. E. Roscoe u. W. Dittmar, Lieb. Ann. **112**, 328, 1859; Journ. Chem. Soc. **12**, 128, 1860.
247) G. Lunge u. L. Marchlewski, Ztschr. f. angew. Chem. **4**, 133, 1891.

248) C. Marignac, Arch. Scienc. phys. nat. **39**, 217, 1870; Ann. chim. phys. (4), **22**, 385, 1871; Lieb. Ann. Suppl. **8**, 335, 1872.

249) J. Schuncke, Ztschr. f. phys. Chem. **14**, 331, 1894.

250) J. Thomsen, Pogg. Ann. **142**, 337, 1871.

251) G. Tammann u. Z. Kozarzewsky, Ztschr. f. physik. Chem. **11**, 682, 1893.

252) E. B. H. Wade, Journ. Chem. Soc. **75**, 254, 1899.

253) F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, Göttinger Nachr. **1893**, 350; Wied. Ann. **50**, 118, 1893; **53**, 28, 1894.

254) J. Traube, Ztschr. f. anorg. Chem. **3**, 11, 1893.

255) W. Ostwald, Wied. Ann. **2**, 429, 1877; Pogg. Ann. Ergänzb. **8**, 154, 1878; Journ. prakt. Chem. (2) **16**, 385, 1877; **18**, 353, 1878.

256) E. Ruppin, Ztschr. f. physik. Chem. **14**, 467, 1894.

257) G. Tammann u. K. Zepernick, Ztschr. f. physik. Chem. **16**, 659, 1895.

258) P. Kremers, siehe Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, 3. Aufl., S. 348; Pogg. Ann. **108**, 142, 1859.

259) A. Schulze, Ztschr. f. analyt. Chem. **21**, 167, 1882.

260) G. Tammann, Ztschr. f. physik. Chem. **16**, 91, 1895. Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften d. Lösungen, S. 43. Hamburg u. Leipzig 1907.

261) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **29**, 105, 1886.

262) Ida Freund, Ztschr. f. physik. Chem. **66**, 55, 1909.

263) Th. Graham, Lieb. Ann. **123**, 90, 1862.

264) R. Reyher, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 749, 1888.

265) W. H. Green, Journ. Chem. Soc. **93**, 2023, 1908.

266) E. Dorn u. B. Völlmer, Wied. Ann. **60**, 468, 1897.

267) J. D. R. Scheffer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **15**, 788, 1882; **16**, 1903, 1883; Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 390, 1888.

268) Heimbrodt, Diss. Leipzig 1903.

269) Thovert, Compt. rend. **133**, 1197, 1901; **134**, 594, 1902.

270) Arrhenius, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 51, 1892.

271) F. Dolezalek, Ztschr. f. physik. Chem. **26**, 334, 1898; Verh. Deutsch. physik. Ges. **5**, 4, 1903; R. Gahl, Ztschr. f. physik. Chem. **33**, 178, 1900.

272) F. B. Allan, Journ. of Phys. Chem. **2**, 120, 1898.

273) J. Thomsen, Thermochem. Unters., Leipzig, **2**, 19, 1882; Thermochem. Unters., Stuttgart 1906, S. 41.

274) M. Berthelot u. Louguinine, Compt. rend. **76**, 679, 1873; Ann. chim. phys. (4) **4**, 468, 1873.

275) v. Steinwehr, Diss. Gött. 1900; Ztschr. f. physik. Chem. **38**, 185, 1903.

276) Th. W. Richards, A. W. Rowe u. L. L. Burgess, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1176, 1910.

277) E. Bose, Phys. Ztschr. **6**, 550, 1905.

278) C. Marignac, Lieb. Ann. Suppl. **8**, 353, 1872.

279) J. Thomsen, Pogg. Ann. **142**, 367, 1871.

280) H. Hammer, Compt. rend. **89**, 902, 1879.

281) G. Tammann, Ztschr. f. physik. Chem. **18**, 625, 1895.

282) S. Arrhenius, Ztschr. f. physik. Chem. **9**, 339, 1892; **4**, 96, 1889.

283) G. Jäger, Wien. Akad. Ber. **99** (2a), 245, 1890; Exners Repert. **27**, 42, 1891.

284) H. Hausrath, Diss. Gött. 1901; Ann. Phys. (4) **9**, 522, 1902.

285) M. Roloff, Ztschr. f. physik. Chem. **18**, 575, 1895.

286) H. C. Jones, Ztschr. f. physik. Chem. **12**, 628, 1893; Chambers u. Frazer, Amer. Chem. Journ. **23**, 515, 1900; Jones u. F. H. Getman, Amer. Chem. Journ. **27**, 435, 1902; Ztschr. f. physik. Chem. **46**, 261, 1903; Jones u. Pearce, Amer. Chem. Journ. **38**, 683, 1907.

287) E. H. Loomis, Wied. Ann. **57**, 502, 1896.

288) M. Leblanc u. A. A. Noyes, Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 383, 1890.

289) F. Zecchini, Ztschr. f. physik. Chem. **19**, 432, 1896.

290) H. C. Jones, Ztschr. f. physik. Chem. **55**, 420, 1906.

291) Jones u. Pearce, Amer. Chem. Journ. **38**, 683, 1907.

292) M. Roloff, Ztschr. f. physik. Chem. **11**, 7, 1893.

293) W. H. Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 703, 1889.
294) O. Schönrock, Ztschr. f. physik. Chem. **16**, 43, 1895.
295) A. A. Noyes u. K. G. Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1011, 1910.
296) J. Forchheimer, Ztschr. f. physik. Chem. **34**, 20, 1900.
297) v. d. Willigen, Arch. du mus. Teyler **2**, 209, 1869; Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, 3. Aufl., S. 683.
298) W. Hallwachs, Wied. Ann. **47**, 380, 1892; **53**, 1, 1894.
299) M. Leblanc u. P. Rohland, Ztschr. f. physik. Chem. **19**, 266, 1896.
300) H. C. Jones, Ztschr. f. physik. Chem. **55**, 420, 1906.
301) W. H. Green, Journ. chem. soc. **93**, 2023, 1908.
302) W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, Leipzig 1893, Bd. II, 1.
302a) W. C. Bray u. F. L. Hunt, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 781, 1911.
303) H. C. Jones u. Pearce, Amer. Chem. Journ. **38**, 683, 1907.
304) A. A. Noyes u. a., Carnegie Public. Nr. 63, 1907, S. 137 u. 262; vgl. auch Ztschr. f. physik. Chem. **70**, 335, 1910.
305) F. Kohlrausch, Sitzungsber. Berl. Akad. **1901**, S. 1026; **1902**, S. 572.
306) Sv. Arrhenius, Ztschr. f. physik. Chem. **9**, 339, 1892.
307) Krannhals, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 250, 1890.
308) Schaller, Ztschr. f. physik. Chem. **25**, 497, 1898.
309) Déguisne, Diss. Straßburg 1895.
310) A. Wörmann, Ann. Phys. (4) **29**, 194 u. 623, 1909.
311) G. Tammann u. A. Bogojawlensky, Ztschr. f. physik. Chem. **27**, 469, 1898.
312) Fanjung, Ztschr. f. physik. Chem. **14**, 689, 1894; Fink, Wied. Ann. **26**, 505, 1885; G. Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften u. Eigenschaften der Lösungen. Hamburg-Leipzig 1907.
313) H. M. Goodwin u. R. Haskell, Phys. Rev. **19**, 369, 1904; Proc. Amer. Acad. **40**, 399, 1904.
314) Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 74, 97, 1887.
315) Rudolphi, Ztschr. f. physik. Chem. **17**, 385, 1895.
316) van't Hoff, Ztschr. f. physik. Chem. **18**, 300, 1895.
317) H. Jahn, Grundriß d. Elektrochemie, 2. Aufl., S. 159. Wien 1905.
318) H. Jahn, Ztschr. f. physik. Chem. **33**, 544, 1900.
319) Hittorf, Ostwalds Klassiker Nr. 23, S. 55.
320) Bein, Wied. Ann. **46**, 29, 1862; Ztschr. f. physik. Chem. **27**, 1, 1898; **28**, 439, 1898.
321) Bogdan u. H. Jahn, Ztschr. f. physik. Chem. **37**, 673, 1901.
322) Hopfgartner, Ztschr. f. physik. Chem. **25**, 115, 1898.
323) A. A. Noyes u. Sammet, Ztschr. f. physik. Chem. **43**, 49, 1903.
324) A. A. Noyes u. Y. Kato, Ztschr. f. physik. Chem. **62**, 420, 1908.
325) H. Jahn, Joachim u. Wolff, Ztschr. f. physik. Chem. **58**, 641, 1907.
326) K. Drucker u. B. Kršnjavi, Ztschr. f. physik. Chem. **62**, 731, 1908.
327) P. Henderson, Ztschr. f. physik. Chem. **63**, 342, 1908.
328) E. H. Riesenfeld u. B. Reinhold, Ztschr. f. physik. Chem. **68**, 440, 1910.
329) Mc Intosh, Journ. of Phys. Chem. **2**, 273, 1898.
330) W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. (2) **18**, 353, 1878.
331) Ditte, Ann. chim. phys. (5) **10**, 82, 1877.
332) Smith u. Hibbs, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 682, 1895.
333) F. Weigert, Ann. Phys. (4) **24**, 55, 1907.
334) Cordier, Monatsh. f. Chem. **21**, 660, 1900.
335) J. W. Mellor, Journ. chem. soc. **81**, 1280, 1902.
336) J. W. Mellor u. Anderson, Journ. chem. soc. **81**, 414, 1902.
337) B. Baker, Journ. chem. soc. **65**, 611, 1894.
338) A. Jakowkin, Ztschr. f. physik. Chem. **29**, 613, 1899.
339) J. Thomsen, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **6**, 710, 1873.
340) Berthelot, Compt. rend. **91**, 191, 1880.
341) C. A. Lobry de Bruyn, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 784, 1893.
342) Pierre, Ann. chim. phys. (3) **31**, 135, 1851.
343) O. Schönrock, Ztschr. f. physik. Chem. **11**, 773, 1893.
344) J. P. Kuenen, Ztschr. f. physik. Chem. **37**, 485, 1901.

345) Friedel, Bull. soc. chim. **24**, 241, 1875.
346) F. Jüttner, Ztschr. f. physik. Chem. **38**, 68, 1901.
347) N. Quint Gzn, Ztschr. f. physik. Chem. **39**, 14, 1902.
348) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **15**, 229, 1878.
349) Zanninovich-Tessarin, Gazz. chim. ital. **26**, I, 311, 1896.
350) E. Beckmann u. G. Lockemann, Ztschr. f. physik. Chem. **60**, 385, 1907.
351) P. Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **39**, 513, 1902.
352) L. Kahlenberg u. H. Schlundt, Journ. of physic. Chem. **6**, 447, 1902.
353) Coffetti, Gazz. chim. ital. **33**, I, 63, 1903.
354) G. Carrara, Jahrb. d. Elektroch. **4**, 48, 1898.
355) O. Sackur, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1248, 1902.
356) Kablukoff, Ztschr. f. physik. Chem. **4**, 429, 1889.
357) M. Wildermann, Ztschr. f. physik. Chem. **14**, 242, 1894.
358) Schall, Ztschr. f. physik. Chem. **14**, 705, 1894.
359) G. Carrara, Gazz. chim. ital. **26**, I, 119, 1896.
360) H. Goldschmidt, Ztschr. f. Elektroch. **15**, 5, 1909.
361) Lapworth u. Partington, Journ. chem. soc. **99**, 1417, 1911.
362) Wakemann, Ztschr. f. physik. Chem. **11**, 49, 1893.
363) A. Hantzsch, Ztschr. f. anorg. Chem. **25**, 332, 1900.
364) H. C. Jones, Ch. F. Lindsay u. Ch. G. Caroll, Ztschr. f. physik. Chem. **56**, 129, 1906.
365) A. Hantzsch u. K. S. Caldwell, Ztschr. f. physik. Chem. **61**, 228, 1908.
365a) Cohen, Ztschr. f. physik. Chem. **25**, 1, 1898.
366) Cattaneo, Atti R. Accad. Linc. (5) **6**, I, 279, 1897; Ztschr. f. physik. Chem. **46**, 114, 1903.
367) J. R. Partington, Journ. chem. soc. **99**, 1937, 1911.
368) E. Müller, Ztschr. f. physik. Chem. **40**, 158, 1902.
369) Jakowkin, Ztschr. f. physik. Chem. **29**, 613, 1899.
370) Kohlrausch, Wied. Ann. **50**, 385, 1893; **66**, 785, 1898; Kohlrausch u. Maltby, Berl. Akad. Ber. 1899, S. 655; Kohlrausch, ebenda 1900, S. 1002; Kohlrausch u. v. Steinwehr, ebenda 1902, S. 581; Kohlrausch u. Grüneisen, ebenda 1904, S. 1215; Kohlrausch, Ztschr. f. Elektroch. **13**, 342, 1907.
371) J. Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1010, 1909.
372) F. A. Gooch u. H. L. Read, Ztschr. f. anorgan. Chem. **64**, 287, 1910.
372a) Goldbaum u. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1468, 1910; Goldbaum, ebenda **33**, 35, 1911.
372b) Rothmund u. Burgstaller, Ztschr. f. anorgan. Chem. **63**, 330, 1909.
373) Balard, Ann. chim. phys. **57**, 225, 1834; Ann. Pharm. **14**, 167, 298, 1835.
374) Pelouze, Ann. chim. phys. (3) **7**, 176, 1843; Compt. rend. **16**, 43, 1843.
375) Gay-Lussac, Ann. chim. phys. (3) **5**, 273, 1842; (3) **7**, 113, 1843; V. Meyer, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **16**, 2998, 1883; Mermet, Bull. Soc. Chim. (2) **43**, 325, 1885; Ladenburg, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **17**, 157, 1884.
376) K. Garzarolli-Thurnlackh u. Schacherl, Lieb. Ann. **230**, 273, 1885.
377) D. Gernez, Compt. rend. **74**, 803, 1872.
378) J. Thomsen, Thermochem. Unters. **2**, 125, 126, 133, 137, 1882; Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **5**, 335, 338, 1875.
379) R. Scholl u. W. Nörr, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **33**, 723, 1900.
380) A. Wurtz, Compt. rend. **62**, 460, 1866.
381) P. Schützenberger, Compt. rend. **53**, 538, 1861.
382) Berthollet, Journ. phys. chim. nat. **2**, 217, 1788.
382a) L. Henry, Lieb. Ann. **155**, 322, 1870.
383) Stas, Mém. Acad. Belg. **35**, 92, 1865.
384) Martens, Lieb. Ann. **61**, 293, 1836; Journ. f. prakt. Chem. **8**, 264, 1836.
385) Williamson, Lieb. Ann. **54**, 133, 1845; Kolbe, Compt. rend. **65**, 530, 1867.
386) Kolbe, Compt. rend. **65**, 530, 1867.
387) Gay-Lussac, Compt. rend. **14**, 927, 1842; Schorlemmer, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **6**, 1509, 1873; **7**, 682, 1874; Kopfer, Lieb. Ann. **177**, 314, 1875.
388) Austen, Amer. Chem. Journ. **11**, 80, 1889.
389) Odling, Pharm. Journ. Trans. (2) **1**, 469, 1860.

390) Fairley, Report of the 44. meeting of the Brit. Assoc. for the adv. of science S. 57.
391) J. Sand, Ztschr. f. physik. Chem. **48**, 610, 1904.
392) Walker u. Cormack, Journ. chem. soc. **77**, 13, 1900.
393) F. Foerster u. E. Müller, Ztschr. f. Elektroch. **8**, 923, 1902.
394) Nernst u. J. Sand, Ztschr. f. physik. Chem. **48**, 601, 1904.
395) E. Müller, Ztschr. f. physik. Chem. **40**, 158, 1902.
396) Pelouze, Ann. chim. phys. (3) **7**, 113, 1843; Carius, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **6**, 1533, 1873; Wolters, Journ. f. prakt. Chem. (2) **7**, 468, 1873.
397) Abel, Theorie der Hypochlorite, S. 38.
398) Foerster, Journ. f. prakt. Chem. (2) **63**, 147, 1901; Bhaduri, Ztschr. f. anorgan. Chem. **13**, 385, 1897.
399) Foerster u. Jorre, Journ. f. prakt. Chem. (2) **59**, 53, 1899; Gay-Lussac, Ann. d. Chem. **43**, 153, 1842; Lunge u. Landolt, Chem. Ind. **8**, 337, 1885.
399a) Foerster u. Müller, Ztschr. f. Elektroch. **8**, 8, 1902; Corbin, Fr. Pat. 309351 vom 25./3. 1901 und die Patente von P. Lederlin.
400) Bray, Ztschr. f. anorgan. Chem. **48**, 242, 1906; Ztschr. f. physik. Chem. **54**, 463, 569, 731, 1906; Luther u. Mac Dougall, Ztschr. f. physik. Chem. **55**, 477, 1906; **62**, 199, 1908; Luther u. Goldberg, Ztschr. f. physik. Chem. **56**, 43, 1906.
401) J. Sand, Ztschr. f. physik. Chem. **50**, 465, 1905.
402) Abel, Theorie der Hypochlorite, S. 38.
403) Foerster u. Bischoff, Ztschr. f. Elektrochem. **4**, 464, 1897/98; P. Schoop, Ztschr. f. Elektrochem. **2**, 210, 1895/96.
404) Chem.-Ztg. **28**, 739, 1904.
405) Sieverts, Ztschr. f. Elektrochem. **6**, 374, 1899/1900.
406) Foerster u. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **6**, 374, 1899/1900.
407) Foerster u. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 173, 1902; v. Tiesenholt, Journ. f. prakt. Chem. (2) **63**, 30, 1901; **65**, 125, 1902.
408) R. Luther, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 601, 1902.
409) R. Luther, Ztschr. f. physik. Chem. **36**, 397, 1901.
410) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 425, 1902.
411) F. Foerster u. E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 665, 1902.
412) Wolters, Journ. f. prakt. Chem. (2) **7**, 468, 1873.
413) Lunge, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **19**, 868, 1886.
414) Millon, Ann. chim. phys. (3) **7**, 298, 1843.
415) Bray, Ztschr. f. physik. Chem. **54**, 463, 569, 731, 1906; Ztschr. f. anorg. Chem. **48**, 217, 1906; Journ. of Phys. Chem. **7**, 112, 1903.
416) Reychler, Bull. soc. chim. **25**, 659, 1901.
417) Garzarolli-Thurnlackh u. Hayn, Lieb. Ann. **209**, 203, 1881.
418) Oechsli, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 807, 1903.
419) Toussaint, Lieb. Ann. **137**, 114, 1866; Kämmerer, Pogg. Ann. **138**, 404, 1869.
420) Lenssen, Ztschr. f. analyt. Chem. **1**, 165, 1862.
421) Davy, Phil. Trans. **105**, 214, 1815; Ann. chim. phys. **1**, 76, 1815.
422) Stadion, Ann. chim. phys. **8**, 406, 1818; Gilb. Ann. **52**, 197, 339, 1816.
423) Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **8**, 400, 1818.
424) Pebal, Lieb. Ann. **177**, 1, 1875, mit einer Literaturzusammenstellung über die früheren Arbeiten.
425) Pebal u. Schacherl, Lieb. Ann. **213**, 113, 1882.
426) Millon, Lieb. Ann. **46**, 281, 1843; Ann. chim. phys. (3) **7**, 298, 1843.
427) Garzarolli-Thurnlackh, Lieb. Ann. **209**, 184, 1881; Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **14**, 28, 1881.
428) Schiel, Lieb. Ann. **112**, 73, 1859; **109**, 318, 1859; **108**, 128, 1858; **116**, 115, 1860.
429) Carius, Lieb. Ann. **140**, 317, 1866; **142**, 129, 1867; **143**, 321, 1867.
430) Herrmann, Lieb. Ann. **151**, 63, 1869.
431) Spring, Bull. Acad. Belg. (2) **39**, 882, 1875; (2) **46**, 59, 1878.
432) Brandau, Lieb. Ann. **151**, 340, 1869.
433) Soubeiran, Ann. chim. phys. **48**, 116, 1831; Davy, Phil. Mag. **17**, 49, 1804.
434) Cohn, Journ. f. prakt. Chem. **83**, 54, 1861.
435) Jacquelain, Ann. chim. phys. **30**, 339, 1825.

436) Calvert u. Davies, Lieb. Ann. **110**, 344, 1859.
437) Schacherl, Lieb. Ann. **206**, 68, 1881.
438) Schacherl, Lieb. Ann. **182**, 193, 1876; Bray, Ztschr. f. anorg. Chem. **48**, 217, 1906.
439) H. B. Dixon u. J. A. Harker, Chem. News **73**, 139, 1896; Journ. Chem. Soc. **69**, 789, 1896.
440) Gernez, Compt. rend. **74**, 465, 1872.
441) Faraday, Phil. Trans. **113**, 194, 1823.
442) Niemann, Bruners Arch. f. Pharm. **86**, 175, 1856.
443) Faraday, Ann. chim. phys. (3) **15**, 357, 1845.
444) Kämmerer, Pogg. Ann. **138**, 404, 1869.
445) Roozeboom, Recueil trav. chim. Pays-Bas **3**, 73, 1884.
446) H. Sirk, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 261, 1905.
447) Popper, Lieb. Ann. **227**, 161, 1884; **231**, 137, 1881.
448) Fürst, Lieb. Ann. **206**, 75, 1881.
449) Berthollet, Journ. de Phys., Chim. et de l'Histoire Naturelle **2**, 217, 1788.
450) vgl. Boussingault, Ann. chim. phys. **51**, 108, 1832.
451) Jeserich, Ztschr. f. analyt. Chem. **22**, 472, 1883.
452) Böttger, Lieb. Ann. **57**, 138, 1846; Ztschr. f. analyt. Chem. **8**, 455, 1869.
453) Kämmerer, Pogg. Ann. **138**, 390, 1866.
454) Ruppin, Ztschr. f. physik. Chem. **14**, 467, 1894.
455) Reyher, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 748, 1888.
456) Thomsen, Pogg. Ann. **151**, 194, 1874; Journ. f. prakt. Chem. (2) **11**, 137, 1875; Thermochemische Untersuchungen Bd. II, 141, 1882.
457) Thomsen, Pogg. Ann. **88**, 355, 1853; Thermochemische Untersuchungen Bd. II, 138, 1882.
458) Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. (5) **10**, 377, 1877.
459) W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. (2) **31**, 433, 1885.
460) Rudolphi, Ztschr. f. physik. Chem. **17**, 392, 1895.
461) Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 161, 1885.
462) Serullas, Ann. chim. phys. **45**, 204, 270, 1830.
463) Henry, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **3**, 892, 1870.
464) Toussaint, Jahresb. v. Liebig u. Kopp **1886**, 799.
465) Luck, Ztschr. f. analyt. Chem. **8**, 406, 1869.
466) Braun, Ztschr. f. analyt. Chem. **6**, 42, 1887; **9**, 436, 1870.
467) Denigès, Précis de Chimie analytique. Lyon 1898, S. 76.
468) J. Sand, Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 465, 1904.
469) Luther u. Mac Dougall, Ztschr. f. physik. Chem. **55**, 477, 1906; **62**, 199, 1908.
470) Luther, Ztschr. f. physik. Chem. **34**, 488, 1900; **36**, 393, 1901.
471) Luther, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 601, 1902.
472) Sodeau, Proc. Chem. Soc. **15**, 157; **16**, 209; **17**, 149; Journ. Chem. Soc. **77**, 137, 717, 1900; **79**, 274, 1901; **79**, 939, 1901.
473) A. Potilitzin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **20**, I, 541, 1888; **21**, I, 451, 1889.
473a) J. Scobai, Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 319, 1903.
474) Venditori, Gaz. chim. ital. **37**, II, 383, 1907.
475) Hendrixson, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 747, 1904.
476) Enfield, Journ. Chem. Soc. **97**, 2441, 1910.
477) A. Michael u. W. T. Conn, Amer. Chem. Journ. **23**, 444, 1900; **25**, 89, 1901.
478) P. Walden, Ztschr. f. anorgan. Chem. **68**, 307, 1910.
479) Serullas, Ann. chim. phys. (2) **46**, 294, 1831.
480) Roscoe, Lieb. Ann. **121**, 346, 1862; Ann. chim. phys. (3) **65**, 235, 1862; Chem. News **4**, 158, 1861.
481) D. Vorländer u. R. v. Schilling, Lieb. Ann. **310**, 369, 1900.
482) van Wyk, Ztschr. f. anorgan. Chem. **32**, 115, 1902; **48**, 1, 1906.
483) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **27**, 214, 1882; Compt. rend. **93**, 240, 291, 1881.
484) Caspari, Ztschr. angew. Chem. 1893, 68.
485) Nativelle, Journ. f. prakt. Chem. **26**, 406, 1842.

486) Kreider, Ztschr. f. anorgan. Chem. **9**, 343, 1895; Amer. Journ. science Sill. (3) **49**, 443, 1895.
487) Serullas, Ann. chim. phys. **45**, 270, 1830.
488) Henry, Lieb. Ann. **31**, 345, 1839.
489) F. C. Mathers, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 66, 1910.
490) Th. W. Richards u. H. H. Willard, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 4, 1910; Ztschr. f. anorgan. Chem. **66**, 229, 1910.
491) K. v. Emster, Ztschr. f. anorgan. Chem. **52**, 278, 1903.
492) Toussaint, Lieb. Ann. **137**, 114, 1866.
493) Stadion, Gilb. Ann. **52**, 218, 1816; H. Kolbe, Journ. f. prakt. Chem. **41**, 137, 1847; F. Haber u. S. Grinberg, Ztschr. f. anorgan. Chem. **16**, 225, 1897; F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **4**, 386, 1898; F. Winteler, ebenda **5**, 49 u. 217, 1899; **7**, 635, 1901; Oechsli, ebenda **9**, 807, 1903.
494) Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, S. 490, Leipzig 1905.
495) Wohlwill, Ztschr. f. Elektrochem. **5**, 52, 1898/99.
496) Baur, Ztschr. f. physik. Chem. **18**, 184, 1895.
496a) Sjollema, Ztschr. f. anorgan. Chem. **42**, 127, 1904.
497) Tommasi, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **12**, 1705, 1879.
498) Rothmund, Ztschr. f. anorgan. Chem. **62**, 108, 1909.
499) K. A. Hofmann u. Graf A. Zedtwitz, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 2031, 1909.
500) K. A. Hofmann u. H. Arnoldi, Berichte **39**, 3146, 1906; K. A. Hofmann u. H. Kirmreuther, Berichte **42**, 4856, 1909; K. A. Hofmann, A. Metzler u. H. Lecher, Berichte **43**, 178, 1910; K. A. Hofmann, H. Kirmreuther u. A. Thal, Berichte **43**, 183, 1910; K. A. Hofmann, A. Metzler u. K. Höbold, Berichte **43**, 1080, 1910; K. A. Hofmann, R. Roth, K. Höbold u. A. Metzler, Berichte **43**, 2624, 1910; K. A. Hofmann u. K. Höbold, Berichte **44**, 1766, 1911; K. A. Hofmann, K. Höbold u. F. Quoos, Lieb. Ann. **386**, 304, 1912.
501) K. A. Hofmann, Graf A. Zedtwitz u. H. Wagner, Berichte **42**, 4390, 1909.
502) Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig 1905; Abel, Theorie der Hypochlorite, Leipzig u. Wien 1904; Abel, Hypochlorite und elektrische Bleiche, theoretischer Teil, Halle 1905; V. Engelhardt, Hypochlorite und elektrische Bleiche, technisch-konstruktiver Teil, Halle 1903; W. Ebert u. Nußbaum, Hypochlorite und elektrische Bleiche, praktisch angewandter Teil, Halle 1911; Kershaw, Die elektrolytische Chloratindustrie, Halle 1905; Billiter, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie, II. Band, Elektrolysen mit unlöslichen Anoden ohne Metallabscheidung, Halle 1911.
503) K. B. Lehmann, Arch. f. Hygiene **7**, 231, 1887.
504) K. B. Lehmann, Arch. f. Hygiene **5**, 1, 1886.
505) Uhlenhuth u. Xylander, Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamt **32**, 158, 1909.
506) R. A. Kerry u. E. Rost, Arch. f. experiment. Patholog. u. Pharmakol. **39**, 144, 1897.

Abgeschlossen im Juli 1912. A. Kötz.

Brom. Br.

Atomgewicht des Broms, Br = 79,916 (Ag = 107,880) oder Br = 107,913 (Ag = 107,876).

a) Wahl des Atomgewichts.

Als Balard 1826 das Brom entdeckte, waren bereits die Halogene Chlor und Jod und das in der Flußsäure angenommene Fluor bekannt; es war daher nur natürlich, daß es mit einem Atomgewicht von der Größenordnung Br = 80, welches seinem H-Äquivalent gleich ist, jenen eingereiht wurde. Doebereiner konnte sogar schon 1829 zeigen, daß in der Gruppe analoger Elemente: Cl, Br, J, das Atomgewicht des Broms das arithmetische Mittel der Atomgewichte des Chlors und Jods ist.

In allen seit dem Jahre 1826 veröffentlichten Atomgewichtstafeln finden wir für das Äquivalent- und Atomgewicht des Broms eine Zahl von derselben Größenordnung, so z. B. bei Thénard, 1826, Br = 75,29, bei Berzelius, 1828, Br = 78,26; nur bei Meißner, 1834, finden wir Br = 54,35, d. i. $^2/_3$ des Atomgewichts. Nachdem es gelungen war, das Brom von Chlor vollständig zu reinigen, wurde für das Atomgewicht eine etwas höhere Zahl erhalten, so z. B. von Marignac, 1843, die Zahl Br = 79,97.

Das Brom ist negativ einwertig, positiv einwertig, fünfwertig und siebenwertig.

Wir nehmen eine Zahl von der Größenordnung Br = 80 als Atomgewicht des Broms an, da dies mit den folgenden Gesetzen und Regeln im Einklange steht:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn diese Zahl stellt die kleinste Menge Brom vor (in g), welche im Normaldoppelvolumen (22,4 l) der Gase und Dämpfe der zahlreichen flüchtigen Verbindungen des Broms enthalten ist. Das Brom bildet ein stark negatives Anion und andere zusammengesetzte und komplexe Anionen und das Verhalten der dissoziierten und undissoziierten Verbindungen des Broms in Lösungen steht ebenfalls im Einklange mit seinem Atomgewicht.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit, denn für die Atomwärme des festen Broms wurde der ziemlich normale Wert 6,7 gefunden, und fast gleiche Werte erhält man, wenn man von der Molekularwärme fester Bromide die Atomwärme der anderen, positiveren Elemente in Abzug bringt.

3. Mit der Regel vom Isomorphismus. Daß zwischen dem „typischen" Fluor und dem Brom in den einfachen Verbindungen kein Isomorphismus besteht, hingegen die Elemente Chlor, Brom und Jod einander vollständig

isomorph sind, und wann von dieser Regel scheinbare Ausnahmen auftreten, haben wir schon beim Atomgewicht des Chlors ausführlicher dargelegt.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Broms und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 80 eines in der siebenten Gruppe und der fünften Reihe (VII—5) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Es mag an dieser Stelle erwähnt werden, daß die erste Atomgewichtsbestimmung des Broms von seinem Entdecker Balard[1]), 1826, durch Überführung des — nicht chlorfreien — Kaliumbromids in das Sulfat ermittelt wurde und **Br = 74,7** ergab. Die Reduktion des Bromsilbers durch Zink und Wägen des erhaltenen Silbers ergab **Br = 75,3**.

2. Liebig[2]), 1826, fand durch Fällung einer Lösung von Bromkalium und Wägen des erhaltenen Bromsilbers **Br = 75,3**.

3. Die übrigen, später ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Broms sind bereits bei der Besprechung der fundamentalen Atomgewichte der Elemente Na, K, Ag, Cl, Br und J im Bande II, 1 dieses Handbuchs ausführlich behandelt worden. Auf Seite 155—176 wurde die Ermittlung der „antiken" Atomgewichtswerte besprochen und auf Seite 176—203 die der „modernen" Atomgewichtswerte. Das „moderne" Atomgewicht des Broms wurde aus den von Baxter ermittelten Verhältnissen

Ag : Br = 100 : 74,0786 und AgBr : AgCl = 100 : 131,0171

abgeleitet. Unsere Kenntnis des endgültigen Wertes des Atomgewichts bzw. seiner dritten Dezimalstelle hängt von der genauen Ermittelung des Atomgewichts des Silbers ab und wir verweisen diesbezüglich auf den Artikel „Atomgewicht des Chlors" in dem vorliegenden Bande. Wir sind im Jahre 1908 (a. a. O.) von dem etwas zu hohen Silberwerte Ag = 107,883 ausgegangen und berechneten daselbst das Atomgewicht des Broms zu Br = 79,918.

Nach den neuesten Untersuchungen über das Atomgewicht des Silbers (siehe Atomgewicht des Chlors) ist der Silberwert Ag = 107,880 als genauer anzusehen, und noch genauer scheint der Wert Ag = 107,876 zu sein. Endlich kann, als das wahrscheinlichste Minimum, der Wert Ag = 107,871 angeführt werden. Diesen drei Werten entsprechen die folgenden Atomgewichtswerte des Broms:

Ag = **107,880**	Ag = **107,876**	Ag = **107,871**
Br = **79,916**	Br = **79,913**	Br = **79,909**.

Da diese Werte durch Vermittelung der Atomgewichte des Silbers und des Chlors bestimmt und auf die Sauerstoffbasis O = 16 bezogen wurden, so sind sie mit der Unsicherheit dieser Atomgewichte selbst behaftet, und wir glauben nicht fehlzugehen, wenn wir ihnen eine Unsicherheit von etwa ± 0,004 zuschreiben.

Die Atomgewichtskommission führt in ihren Tafeln seit dem Jahre 1909 den auf Ag = 107,88 bezogenen Wert Br = 79,92 an.

1) Balard, Ann. chim. phys. **32**, 337, 1826.
2) Liebig, Schweigger-Seidels Jahrb. **3**, 106, 1826.

Abgeschlossen im Juli 1912. Brauner.

Brom.

Geschichtliches. Brom wurde im Jahre 1826 von Antoine Jérome Balard[1]) in Montpellier in der nach Auskristallisation des Kochsalzes aus dem Wasser des Mittelländischen Meeres zurückbleibenden Mutterlauge entdeckt und wurde von ihm ursprünglich „Muride" genannt; über die Geschichte der Entdeckung vgl. Chattaway[2]); die Pariser Akademie änderte den Namen mit Zustimmung Balards in Brom (βρῶμος = Gestank) um[3]).

J. R. Joß will übrigens schon im Jahre 1824 und dann wieder anfangs 1826, wie er in einer 1834 erschienenen Publikation[4]) an der Hand seiner Tagebuchaufzeichnungen mitteilt, das Auftreten eines neuen Stoffes (des Broms, von ihm damals für Selen gehalten) bei der Darstellung von Salzsäure aus Steinsalz beobachtet haben, scheint aber die Angelegenheit nicht weiter verfolgt zu haben. Gleichzeitig mit Balard hatte Liebig den neuen Stoff entdeckt, ihn aber wegen seiner in gewissen Reaktionen bestehenden Ähnlichkeit mit Chlorjod für letzteres gehalten, während Balard von dem elementaren Charakter des Broms überzeugt war. Vogel[5]) konnte die Nichtidentität beider Stoffe durch ihr verschiedenes Verhalten gegenüber Schwefelsäure und Alkalien feststellen. Die große Verwandtschaft von Brom mit Chlor und Jod schien für einen den drei Halogenen gemeinsamen Bestandteil zu sprechen (de la Roche[6])), und erst durch die unter Viktor Meyers Leitung von Züblin[7]) unter mannigfach abgeänderten Bedingungen sehr exakt durchgeführten Versuche, die, insofern sie dem Nachweise eines etwaigen Sauerstoffgehalts des Broms galten, zu völlig negativen Resultaten führten, wurde die Muriumtheorie, nach der Brom und die beiden anderen Halogene Sauerstoffverbindungen sein sollten, wohl endgültig entkräftet.

Vorkommen. In elementarer Form ist Brom in der Natur nicht vorhanden. In Verbindungen, insbesondere als Bromid und in Lösung als Br'-Ion, ist es wohl ziemlich verbreitet, tritt aber meist nur spärlich auf. In der Reihenfolge der nach ihrem Anteil an der Zusammensetzung der Erdrinde (bis 10 km Tiefe) geordneten Elemente steht Brom nach einer Schätzung J. A. L. Vogts[8a]) an fünfundzwanzigster Stelle, indem der durchschnittliche Gehalt der gesamten Erdrinde an Brom etwa 0,001 Proz. beträgt; die feste Erdkruste enthält nach gleicher Schätzung einige zehntausendstel Prozente, die Erdmasse nach Ackroyd[8b]) 0,000583 Proz., das Meerwasser 0,01—0,015 Proz. an Brom. Das Verhältnis zwischen Brom und Chlor dürfte nach Vogt im großen und ganzen im Meerwasser und in den Gesteinen annähernd dasselbe sein und kann zu 1 : 150 angenommen werden.

Bei seinem relativ so geringfügigen Vorkommen und seiner (etwa im Vergleich zu Fluor) mäßigen Reaktionsfähigkeit dürfte Brom einen wesentlich

chemisch-geologischen Einfluß nicht ausgeübt haben[8a]). Berglund[9]) gibt das Verhältnis zwischen Brom und Chlor in der Nord- und Ostsee (Kindt und Wöhler[10]), Kastner[11])), im Atlantischen, Mittelländischen und Adriatischen Meere im Mittel zu 1:300 an (Chloridgehalt rund 2 Proz.). Besonders bromreich ist das Tote Meer (Terrier[12])). Brom findet sich in vielen Mineralwässern und Salzsolen, so insbesondere in den Salinen von Sulza, Kreuznach, Neusalzwerk bei Minden und Schönebeck, als deren Nebenprodukt es lange Zeit gewonnen wurde[13]), in Bourbonne, Cheshire und anderen Orten. Die wichtigste Fundstätte in Europa sind die Abraumsalze zu Staßfurt, über deren Gehalt an Brom in den Kaliumsalzablagerungen („Bromcarnallit", $MgBr_2 \cdot KBr \cdot 6\,H_2O$) man insbesondere die im Anschluß an die van't Hoffschen Arbeiten über die Bildung ozeanischer Salzablagerungen entstandenen physikalisch-chemischen und mineralogischen Studien von H. E. Boeke[14]) vergleiche. In Amerika sind die Salzsolen der Distrikte von Michigan, Westvirginien, Ohio und Pennsylvanien die vornehmlichsten Fundstätten für Brom[15, 16]).

In Verbindung mit Silber tritt Brom auf als Bromargyrit, Bromit (AgBr) in Chile, Mexiko und Frankreich (Berthier[17])), häufiger in isomorphen Mischungen von Chlor- und Bromsilber (Chlorbromsilber oder Embolit) in Chile, Mexiko, Honduras und anderen Gegenden, auch vereinzelt in Verbindung mit Chlor- und Jodsilber als Jodobromit[18]).

Brom findet sich ferner in verschiedenen Seepflanzen und -tieren (Marsson[19]), Fordas und Gelis[20]), Jonas[21])), aus deren Asche es gewonnen werden kann, nach Zenger[22]) auch in manchen Süßwasserpflanzen. Marchand[23]) fand Brom spurenweise im Regen- und Schneewasser, Duflos[24]) und Mène[25]) in Steinkohlen, Hollunder[26]) in einem französischen Zinkerz, Matteucci[27]) in den Fumerolen, Produkten der Vesuveruption von 1895; nach Grange[28]) soll Brom auch im normalen menschlichen Harn vorhanden sein, während nach Pribram[29]) Bromverbindungen in irgend größerer Menge in normalen menschlichen Organen, insbesondere im Gehirn, Leber, Milz und Schilddrüse, nicht vorkommen. Die Mutterlaugen von Chilesalpeter enthalten Bromid und in geringerer Menge auch Bromat (Grüneberg[30])), welch letzteres nach Mintz[31a]) aus Bromid durch die Tätigkeit von Mikroorganismen entstanden ist.

Technische Darstellung. Als Rohmaterial zur Herstellung von Brom dient heute in Deutschland ausschließlich der Carnallit (Mitreiter[31b])), dem Brom als Bromcarnallit ($MgBr_2 \cdot KBr \cdot 6\,H_2O$) in isomorpher Mischung (Boeke[14])) zu einem Betrage von etwa 0,25—0,42 Proz. in reinem und von 0,15—0,25 Proz. in normalem Rohcarnallit beigemengt ist. Bei dem geringen Bromgehalt dieser und sonstiger Ausgangsmaterialien stehen zur Darstellung von Brom nur sehr verdünnte Bromionlösungen zur Verfügung (durchschnittlicher Gehalt etwa 0,25 Proz. Brom[31b, 32])), die zunächst durch Eindampfen und unter Ausscheidung der auskristallisierenden Salze konzentriert werden, worauf aus ihnen Brom entweder chemisch oder elektrolytisch in Freiheit gesetzt wird. Die gebräuchlichere Darstellungsweise ist heute noch die rein chemische. Danach wird Brom durch Chlor entbunden, welch letzteres ursprünglich „intermediär" durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf die chloridhaltige Bromlauge in periodischem Betriebe erzeugt wurde (z. B. nach dem älteren Verfahren von A. Frank, vgl. auch w. u.), rationeller aber getrennt (elektrolytisch) erzeugt und auf die Lauge

als solches einwirken gelassen wird, wodurch der Betrieb sich kontinuierlich gestaltet. Dabei kommt Chlor entweder gasförmig (Verfahren von A. Frank[33]), R. Müller und Böckel[34]), Borsche[35]), der Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall[36])) oder verflüssigt (Verfahren von Westeregeln, Neu Staßfurt[37]) usw.) zur Anwendung.

Um die Mischung von Chlorgas und Bromidlauge möglichst innig zu gestalten, benutzt man das Gegenstromprinzip in nach Art der Spirituskolonnen gebauten Kolonnenapparaten (A. Frank[38a]), Wünsche-Sauerbrey[38b]), Kubierschky[38c])), oder in Türmen, die an Bau, Einrichtung und Füllung den Gay-Lussac- oder Glover-Türmen ähnlich sind (Vereinigte chemische Fabriken zu Leopoldshall). Die Einzelheiten der Apparatur, wie sie in letztgenannter Fabrik in Verwendung steht, sowie das weitere Verfahren zur Gewinnung des Broms nach erfolgter Ausscheidung beschreibt Schlötter[39]) in einer der Gewinnung des Broms und Jods, insbesondere der elektrolytischen, gewidmeten Monographie.

Merril[40]) beschreibt nach Pietrusky[41]) das in den Vereinigten Staaten in der Regel angewendete Verfahren wie folgt: Die Mutterlauge wird mit verdünnter Schwefelsäure gemischt, die HBr und HCl in Freiheit setzt; die Mischung wird sodann auf 49° C gebracht, wobei ein Teil der Salzsäure entweicht, während HBr in Lösung bleibt. Beim Abkühlen kristallisieren die verschiedenen Sulfate aus. Die Flüssigkeit wird hierauf mit $MnO_2 + H_2SO_4$ destilliert. In der ersten Vorlage sammeln sich gewisse Mengen von Wasser, Brom, Bromoform, Bromchlorid, Bromkohlenstoff; in der zweiten werden die Bromdämpfe durch Natronlauge absorbiert. Die Lösung wird verdampft, der Rückstand geglüht und dann nochmals mit Braunstein und Schwefelsäure destilliert, wobei man das Brom in reinem Zustande erhält. An Stelle von Braunstein kann auch Kaliumchlorat treten.

Eine Mittelstellung zwischen den Methoden mit Anwendung von Braunstein einerseits und direkter Einwirkung von Chlorgas andererseits nimmt ein Verfahren von Neu-Staßfurt[42]) ein, demzufolge Brom aus Carnallitlaugen durch Magnesiableichflüssigkeit (nach der Patentschrift $Mg(ClO_3)_2$, hergestellt durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendierte Magnesia) in Freiheit gesetzt wird.

Die Verwendung flüssigen Chlors hat den großen Vorteil leichter und genauer Dosierung; die Bromlauge wird mit einer dem Bromidgehalt entsprechenden Chlormenge versetzt, hierdurch ein Überschuß an Chlor vermieden und auf diesem Wege technisch chlorfreies Brom auf leichte Weise gewonnen. Die Abtreibung des Broms erfolgt, wie auch sonst, durch Dampf.

Die Darstellung des Broms aus Tangasche (Kelp oder Varek) (Paraf und Wanklyn[43])), unterscheidet sich prinzipiell nicht von den angeführten Methoden (Galloway[44])), nur wird in dem wässerigen Auszug der Asche zunächst das Jod durch partielle Fällung mittels Chlor in Freiheit gesetzt und abgetrieben.

Die Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung des Broms, die jedoch in der Praxis bisher nur vereinzelt Anwendung gefunden haben, arbeiten teils ohne, teils mit Diaphragma. Zu den ersteren gehört ein Verfahren von Kossuth[45]), bei dem man sich eines den Bleichelektrolyseuren ähnlichen Apparates bedient, mit Kohleelektroden, die mit Ausnahme der beiden Endkohlen sämtlich als Mittelleiter geschaltet sind. Die Spannung beträgt für eine Zelle 3 bis 3,5 Volt, die Stromdichte 1,4 bis 1,7 Amp./dm^2 bei 20°, 3,4 bis

3,7 Amp./dm² bei 60°; die Lauge zirkuliert. Hierbei soll bei der Zusammensetzung der Staßfurter Endlaugen keine Bildung von Bromsauerstoffverbindungen erfolgen, da die hierzu erforderlichen OH'-Ionen durch das reichlich vorhandene Magnesium an der Kathode als $Mg(OH)_2$ ausgefällt werden. Das abgeschiedene Brom wird durch Destillation gewonnen oder durch einen Luftstrom abgetrieben. Der Chlorgehalt des so gewonnenen Rohbroms beträgt 0,4 bis 0,6 Proz.

Die Alkaliwerke Westeregeln arbeiteten eine Zeitlang nach dem Wünscheschen[46]) Verfahren, das Anoden- und Kathodenraum durch Diaphragmen scheidet. Aus dem mit heißer Lauge beschickten Elektrolyseur fließt die bromhaltige Anodenlauge durch Kolonnenapparate, in denen sie durch entgegengesetzt strömende Wasserdämpfe größtenteils von Brom befreit wird, um hierauf in den Kathodenraum zu gelangen, wo sie infolge ihres hohen Chlormagnesiumgehaltes das kathodisch abgeschiedene Magnesiumhydroxyd bis zu einem gewissen Grade zu lösen vermag. Badspannung 3,4 Volt bei einer Stromdichte von 1,15 Amp./dm²; Stromausbeute über 70 Proz. Das Verfahren ist nicht mehr in Betrieb. Über eine Anzahl andersartiger Apparate von Wünsche[47a]) vgl. die bereits erwähnte Monographie von Mitreiter[31b]).

Das Verfahren von Mehns[47b]) (Diaphragmen zwischen Kohlenelektroden) hat als Besonderheit nur konstruktive Einzelheiten, die in einer eigentümlichen, filterpressenartigen Anordnung bestehen, durch die der Elektrolyt im Zickzackweg zirkuliert.

Das Verfahren von Pemsel[48]) ist im Grunde genommen ein chemisches, mit der Besonderheit, daß das bromfällende Chlor durch Elektrolyse eines Teiles (etwa $^1/_{50}$) der bromhaltigen Endlauge erzeugt wird. Die Elektrolyse findet zweckmäßig in schmalen, langen Rinnen ohne Diaphragma statt.

Die Dow Chemical Co.[49]) benutzt, gleich wie Betts[50]), Diaphragmen und läßt das durch einen Luftstrom abgeblasene Brom durch Natronlauge absorbieren. Die Verfahren von Höpfner[51]), der die Spannung durch Depolarisatoren zu erniedrigen sucht, von Nahnsen[52a]), der konzentrierte Bromidlösungen unter Kühlung und Anwendung von Diaphragmen elektrolysiert, von Rinck[52b]), der elektrolytisch zunächst eine Anreicherung an Brom vorzunehmen sucht, fanden in die Technik keine Einführung.

Reindarstellung. Als Verunreinigungen des technisch reinen Broms kommen hauptsächlich in Betracht Chlor, Jod, Cyan[53]) und Bromkohlenstoffe oder Bromkohlenwasserstoffe[54, 55]); letztere, durch Einwirkung von Brom auf die organischen Bestandteile der Solen, die ja durchwegs maritimen Ursprungs sind, entstanden, sind wohl vorzugsweise als Tetrabromkohlenstoff (Hamilton[56]) konnte aus Rohbrom CBr_4 isolieren) und als Bromoform[57]) zugegen.

Die Reinigung (Raffinierung) des Broms geschieht in der Praxis durch Destillation mit Bromcalcium- oder Eisenbromidlösung (Entfernung des Chlors bis etwa 0,02 Proz. und noch darüber hinaus); erstere wird aus Brom und Kalkmilch, letztere aus Brom, Eisenspänen und Wasser hergestellt. Nach einem Verfahren der Deutschen Solvay-Werke[59]) wird das Chlor durch langsame Destillation aus dem Brom entfernt. Wegen anderer Verfahren vgl.[58])

Nachweis der Verunreinigungen. Chlorhaltiges Brom liefert beim

Schütteln mit Wasser infolge Hydrolyse HCl, was zum Nachweis von Chlor in Brom dienen kann (Hager[60]). Auch durch Bestimmung des spezifischen Gewichts des Broms im Vergleich mit dem des reinsten Broms läßt sich der Chlorgehalt quantitativ ermitteln[61, 31b] (vgl. S. 227). Über einen weiteren Nachweis von Chlor sowie von Jod in Brom nach Merck vgl. Eggink[62]), ferner Jorissen[63]) und Brito[64]). Bromoform gibt sich, wenn in erheblicherem Betrage vorhanden, durch geringere Löslichkeit des Broms sowie durch den charakteristischen $CHBr_3$-Geruch zu erkennen, der insbesondere stark hervortritt, wenn man das Brom mit KJ zusammenbringt und das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfat reduziert (Reymann[57])).

Chemisch reines Brom. Aus technisch reinem Brom chemisch reines Brom herzustellen, ist bei der starken Angreifbarkeit fast aller Materialien durch Brom eine experimentell erheblich schwierige Aufgabe. Das reinste Brom (bezüglich des an ihm beobachteten Siedepunkts vgl. S. 225) hat wohl Stas[65]) in Händen gehabt, der es nach einer von Brauner[66]) wieder in Erinnerung gebrachten und auch von Van der Plaats[67]), Terwogt[68]), Eggink[62]) verwendeten Methode wie folgt darstellte: Käufliches, reinstes KBr wird durch Chromsäure unvollständig zersetzt, das überdestillierende Brom in Wasser aufgefangen und mit Wasser gewaschen. Um es von Chlor und Jod zu befreien, wird es hierauf über einem Gemisch von Wasser (300 g), KBr (250 g) und ZnO (25 g) (durch Erhitzen von reinstem basischen Nitrat gewonnen) rektifiziert. Das von Wasser abgetrennte Brom wird durch wochenlanges Schütteln mit $CaBr_2$ und CaO, zuletzt mit BaO entwässert; schließlich wird es in mit Glasschliffen versehenen Glasapparaten überdestilliert. Stas gelang es auf diese Weise, ein von Bromoform völlig freies Brom zu gewinnen, während das von Brauner auf demselben Wege hergestellte Brom wohl von äußerster Reinheit war, aber immerhin noch Spuren eines Bromkohlenwasserstoffs enthielt, der sich aus den unvermeidlichen Staubteilchen und Papierfasern gebildet hatte.

Einen zweiten Weg, um zu chemisch reinem Brom zu gelangen, gibt Brauner wie folgt an. Käufliches, mit Wasser wiederholt gewaschenes Brom wird in nach Stas aus $Ca(OH)_2$, NH_3 und Br bereitete $CaBr_2$-Lösung gebracht, die konzentrierte Lösung mit viel Wasser verdünnt, das gefällte, von Chlor befreite Brom mit $CaBr_2$ und CaO getrocknet, die letzten Spuren Wassers durch Phosphorsäureanhydrid entfernt und das trockene Brom in einem mit luftdichten Schliffen versehenen Glasapparate im CO_2-Strom destilliert. Völlig bromkohlenstoff-(bromoform-)frei wurde auch dieses Brom nicht erhalten, wie an dem Auftreten eines aromatischen Geruchs beim Übersättigen mit NaOH erkennbar war.

Auch Überführung des durch zweimalige Destillation über MnO_2 erhaltenen Broms (eine Reinigung, die oft schon allein genügt) in $KBr + KBrO_3$ durch KOH, Reduktion des wiederholt umkristallisierten Bromats zu Bromid durch Glühen und Freisetzung des Broms durch $MnO_2 + H_2SO_4$, Waschen und Trocknen mit $CaCl_2$, führt zu chemisch reinem Brom (mit Siedepunkt 63^0!, vgl. S. 224; Pierre[69])); ähnlich erhielt auch Jahn[70]) reines Brom (gleichfalls vom Siedepunkt 63,07^0!) ebenfalls über $KBrO_3$ auf dem Wege der Zersetzung $KBrO_3 + KBr + H_2SO_4$.

Physiologische Wirkungen. Freies Brom übt in flüssigem, gasförmigem und gelöstem Zustande äußerst heftige Wirkungen auf Organismen aus. Bromdampf, mit Luft gemischt, wirkt nach K. B. Lehmann[71]) bereits

im Verhältnis von 1 Vol.: 100000 Vol. Luft bedenklich ätzend auf die Atmungsorgane von Tieren und Menschen, im Verhältnis 1:10000 schon lebensgefährlich. Die Wirkung entspricht der von Chlorgas in gleicher Verdünnung.

Bromide setzen bei innerlicher Einnahme (in Einzelgaben bis zu 3 g KBr, NaBr oder NH_4Br) die Erregbarkeit des Zentralnervensystems herab und wirken dadurch beruhigend, schmerzstillend und einschläfernd.

Anwendungen. Als Desinfektionsmittel hat Brom nur ganz vorübergehend eine Rolle gespielt. Dagegen werden die Bromide von Kalium, Natrium und Ammonium in großen Mengen zu medizinischen Zwecken verwandt. Das zweite Hauptanwendungsgebiet der Bromverbindungen bildet die Photographie, die zum großen Teile auf die spezifischen Eigenschaften des Bromsilbers begründet ist. Außerdem finden Brom und seine Verbindungen in der synthetischen Chemie (z. B. für Eosinfarben, für Zwischenprodukte und für medizinische Präparate), sowie zu analytischen Zwecken Anwendung.

Betreffs der technischen Verwendungsmöglichkeiten für Brom sei insbesondere seiner, von mancher Seite betonten Vorzüge für die Goldextraktion gedacht; tatsächlich wird an manchen Orten die Laugung der Golderze durch ein Chlorbromgemisch („Chlorbrom") vorgenommen, das durch Elektrolyse der Lösung eines Gemenges von KCl und KBr an Kohleelektroden erhalten wird (Merle[75]). Auch die Zuhilfenahme von Brom bei der Laugung der Erze durch Cyankalium ist erwogen worden. Ein technisches Anwendungsgebiet ist ferner seine Benutzung in der Großindustrie zum Reinigen von Platin, das durch Brom nicht angegriffen wird (Mitreiter[31b]).

Statistisches. In Amerika wurde Brom zuerst im Jahre 1846 von Alter in Freeport in Pennsylvanien dargestellt[39]); in Deutschland werden die Staßfurter Abraumsalze seit dem Jahre 1865 auf Brom verarbeitet. Die Produktion stieg in Amerika in den Jahren 1867—1873 von 5 auf 88 t jährlich[74]), während die von Staßfurt im Jahre 1865 20 t betrug (Chandler[80a])). Heute steht Deutschland an der Spitze der bromerzeugenden Länder; von dem etwa 900 t betragenden Jahresbedarf an Brom deckt Deutschland etwa zwei Drittel (derzeitige Jahresproduktion etwa 500 t[32])). Der Wert des amerikanischen Broms betrug nach einem Berichte der U. S. Geol. Survey im Jahre 1906 rund 0,17 Mill. Dollars bei einer Produktion von rund 1,3 Mill. engl. Pfund[32, 80b]).

Elementares Brom.

Festes Brom. Festes Brom ist ein kristallinischer, schwach metallisch glänzender Stoff, dessen Farbe in ihren Nuancen von Temperatur, Darstellung und Reinheitsgrad abhängig zu sein scheint; aus Schwefelkohlenstofflösung bei —90° ausgefroren, bildet es nach Arctowski[81]) und Wickl[82]) feine Nadeln von dunkelrotbrauner, dem Chromsäureanhydrid ähnlicher Färbung; es hat deutlich kristallinischen Bruch mit feiner Streifung der Flächen. Kristallmessungen an festem reinem Brom liegen nicht vor; für isomorphe Mischungen aus Brom und Jod fand Jaeger an den aus der Schwefelkohlenstofflösung einer Mischung mit 10 Proz. Br ausgeschiedenen Tafeln einen Kantenwinkel von 51 ½°, bei 20 Proz. Br einen Winkel von 52° und bei 30 Proz. Br einen solchen von 53°[83]). An metallischem Glanz steht Brom dem Jod nach, dem es auch sonst (Baumhauer[84]),

Schützenberger[85])) nicht sehr ähnlich sieht, obwohl es nach Mendelejew[86]), Liebig[87]), Würtz u. a. einen dem Jod ähnlichen, graublauen bis bleigrauen Stich zeigt.

Der Schmelzpunkt liegt nach den genauesten Bestimmungen von Ramsay und Young[88]) zwischen $-7{,}45^0$ und $-7{,}0^0$; als wahrscheinlichsten Wert geben die beiden Forscher $-7{,}05^0$ an. Tsuruta[89a]) interpoliert an der Hand der Ramsay-Youngschen Zahlen den Tripelpunkt für das Gleichgewicht zwischen festem Brom, flüssigem Brom und Bromdampf, also den Schmelzpunkt des unter dem Druck seines gesättigten Dampfes (45,5 mm; 44,5 nach Ramsay und Young) schmelzenden Broms zu $-7{,}1^0$. Ähnlich fanden Regnault[90]) für den Schmelzpunkt $-7{,}32^0$, Philipp[91]), van der Plaats[67]) und Terwogt[68]) $-7{,}3^0$, Pierre[92]) $-7{,}5^0$ bis -8^0. Die Bestimmungen von Balard[1]) (unterhalb -18^0), Serullas[93]) (-18^0 bis -20^0), Liebig[94]) (-25^0), Baumhauer[84]) ($-24{,}5^0$) sind durch Verunreinigungen (Chlor, Jod, Feuchtigkeit) entstellt und daher unrichtig.

Die Schmelzwärme für 1 g beträgt nach Regnault[90]) 16,185 cal, die molekulare Schmelzwärme mithin 2587 cal. Die Schmelzung vollzieht sich, wie in der Regel, mit einer Volumvergrößerung (Billet[95])), die von Pierre[92]) zu über 6 Volumprozent des flüssigen Broms, von Töpler[96]) zu 0,0511 ccm für 1 g angegeben wird; beide Angaben stimmen wohl in der Größenordnung, nicht aber zahlenmäßig überein, die erstere hat wohl nur den Wert einer ungefähren Schätzung. Unter Zugrundelegung der letzteren berechnet Tsuruta nach der Clausius-Clapeyronschen Formel für die Richtung der Schmelzkurve im Tripelpunkt

$$\left(\frac{dp_{f,fl}}{dT}\right)_{-7{,}1^0} = 49{,}20\ \frac{\text{Atm.}}{\text{Grad}},$$

d. h. einer Steigerung des äußeren Druckes um eine Atmosphäre entspricht eine Steigerung des Schmelzpunktes um $0{,}0203^0$.

Der Dampfdruck des festen (und daher auch des flüssigen) Broms beim Schmelzpunkte beträgt 44,5 mm[88]), nach Tsuruta[89a]) beim Tripelpunkte 45,5 mm, wobei die Änderung des Sublimationsdruckes mit der Temperatur in diesem dreifachen Punkte zu

$$\left(\frac{dp_{f.d}}{dT}\right)_{-7{,}1^0} = 3{,}7\ \frac{\text{mm}}{\text{Grad}}$$

gemessen wurde. Die Sublimationswärme für 1 g berechnet sich als Summe der Schmelzwärme (16,185 cal) und der Verdampfungswärme (48,5 cal bei $-7{,}1^0$, vgl. S. 226) zu 64,7 cal. Hieraus folgt nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung, unter der Voraussetzung, daß die Dichte von Bromdampf unter diesen Verhältnissen normal ist (S. 233),

$$\left(\frac{dp_{f,d}}{dT}\right)_{-7{,}1^0} = 3{,}35\ \frac{\text{mm}}{\text{Grad}}.$$

Die wohl nicht absolut, aber prozentisch erhebliche Abweichung dieses theoretischen Wertes von dem experimentell gemessenen ist sicherlich nicht auf Rechnung einer anomalen Dampfdichte des Broms bei dieser Temperatur zu setzen, sondern beruht auf Unsicherheit der Messung. Denn für die Neigung der dritten der im Tripelpunkte sich schneidenden Kurven, der Kurve flüssig-Dampf, gibt Tsuruta

$$\left(\frac{dp_{fl,d}}{dT}\right)_{-7,1^0} = 2,35 \frac{mm}{Grad}$$

an, so daß

$$\frac{\left(\frac{dp_{f,d}}{dT}\right)_{-7,1^0}}{\left(\frac{dp_{fl,d}}{dT}\right)_{-7,1^0}} = \frac{3,7}{2,35} = 1,58$$

wäre, während nach dem zweiten Hauptsatze dieses Verhältnis (unter der ganz geringfügigen Vernachlässigung des festen und flüssigen Volumens gegenüber dem Dampfvolumen) unabhängig von der Dampfdichte gleich

$$\frac{\text{Sublimationswärme}}{\text{Verdampfungswärme}} = \frac{64,7}{48,5} = 1,33$$

sein muß. Infolge dieser Unstimmigkeit ist umgekehrt die theoretische Berechnung der Sublimationswärme aus der Änderung des Sublimationsdruckes mit der Temperatur beim Schmelzpunkte in diesem Falle mit zu erheblichen Fehlern behaftet.

Die Dampfdrucke des festen Broms bei unterhalb des Schmelzpunktes liegenden Temperaturen sind nach Ramsay und Young[88]) und nach Cl. und M. Cuthbertson[89b]) (refraktometrische Methode) in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Temperatur des festen Broms T_1	Dampfdruck des festen Broms mm Hg	Temperatur von Wasser bei gleichem Dampfdrucke T_2	$R = \frac{T_2}{T_1}$	Beobachter
273—80,0 ⁰	0,13	—	—	
—64,75	0,52	—	—	Cuthbertson
—63,0	0,66	—	—	Cuthbertson
—59,9	0,79	—	—	Cuthbertson
—53,3	1,05	—	—	Cuthbertson
—46,9	1,83	—	—	Cuthbertson
—41,3	2,89	—	—	Cuthbertson
—28,8	7,74	—	—	Cuthbertson
—28,3	8,14	—	—	Cuthbertson
—22,6	13,0	—	—	Cuthbertson
—19,4	16,7	—	—	Cuthbertson
—16,05	20	273 + 22,3	1,1519	R. u. Y.
—15,7	22,9	—	—	C.
—15,1	24,35	—	—	C.
—14,0	25	+ 26,0	1,1544	R. u. Y.
—12,7	28,8	—	—	C.
—12,0	30	+ 29,1	1,1575	R. u. Y.
—10,05	35	+ 31,8	1,1592	R. u. Y.
— 9,6	37,1	—	—	C.
— 8,4	40	+ 34,2	1,1610	R. u. Y.
— 7,7	42,25	—	—	C.
— 7,5	42,9	—	—	C.
— 7,2	43,0	—	—	C.
— 7,1	44,5	—	—	R. u. Y.; C.
— 7,0	45	+ 36,3	1,1628	R. u. Y.

In der dritten Spalte findet sich die gleichem Drucke entsprechende Siedetemperatur von Wasser, in der vierten Spalte das Verhältnis R dieser, gleichen

Wasser- und Bromdampfdrucken entsprechenden (abs.) Temperaturen, das sich sehr gut der Ramsay-Youngschen Siedepunktsformel:
$R = R_0 + c(T_1 - T_0)$, wo $R_0 = 1{,}1519$, $c = + 0{,}00114$, $T_0 = 273 - 16{,}65^0$, anschließt. Die Dampfdrucke lassen sich nach Cl. und M. Cuthbertson durch die Beziehung $p = ab^t$ wiedergeben, wo $a = 2{,}485 \cdot 10^{-8}$, $b = 1{,}0834$; nach letzteren Autoren scheinen gewisse Merkmale auf die Möglichkeit der Überhitzung festen Broms über den Schmelzpunkt sowie der Unterkühlung flüssigen Broms hinzudeuten.

Die spezifische Wärme des festen Broms ist nach Regnault[90]) zwischen $-77{,}75^0$ und $-9{,}19^0$ 0,08700 cal, zwischen $-77{,}75$ und $-22{,}33^0$ 0,08200 cal, im gesamten Mittel 0,08432 cal, wodurch für die Atomwärme 6,74 folgt. Aus der spezifischen Wärme von $SbBr_3$ berechnen Pebal und Jahn[97]) die Atomwärme zu 6,52 zwischen 33^0 und 0^0 C, zu 5,40 zwischen 0^0 und -21^0, zu 5,67 zwischen -21^0 und -80^0. Nernst und Löwenstein[98a]) fanden bei einer vorläufigen Bestimmung an $PbBr_2$ die mittlere Atomwärme von Brom zwischen -188^0 und $+18^0$ zu 5,9 und in sehr guter Übereinstimmung hiermit Barschall[98b]) die spezifische Wärme zwischen -77^0 und -183^0 zu 0,073, die Atomwärme demnach zu 5,84. Bei noch tieferen Temperaturen, nämlich zwischen $-190{,}8$ bis $-81{,}1^0$ C fand Koref[90a]) die mittlere spezifische Wärme zu 0,0705, die Atomwärme also zu 5,63; die Formel von Nernst und Lindemann[90b]) für den Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen fester Stoffe auf Grund der Planck-Einsteinschen Quantentheorie ergibt für das gleiche Temperaturintervall die Atomwärme damit übereinstimmend zu 5,79, wenn man die Schwingungszahl ν des Bromatoms zu $1{,}73 \cdot 10^{12}$ annimmt, wie sie sich nach der von Lindemann[90c]) angegebenen Formel aus der Schmelztemperatur, dem Atomgewicht und dem Atomvolum des Broms berechnet.

Flüssiges Brom. Brom ist außer Quecksilber das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Element. Es bildet eine dunkelrotbraune Flüssigkeit, die insbesondere nach den mannigfachen von Walden[99]) und von Aston und Ramsay[100]) herangezogenen Kriterien (vgl. S. 228) größtenteils aus Molekeln Br_2 zu bestehen scheint, wiewohl sich einige Anzeichen für eine Assoziation mit fallender Temperatur bemerkbar machen. Aus dem Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenspannung konnten nämlich die letztgenannten Forscher nach der Eötvös-Ramsayschen Formel auf den Assoziationsfaktor 1,267 zwischen den Temperaturen $10{,}6^0$ und $46{,}0^0$ und 1,154 zwischen den Temperaturen $46{,}0^0$ und $78{,}1^0$ schließen; in der Nähe des Siedepunktes dürfte jedoch Brom so gut wie nicht assoziiert sein (vgl. S. 229).

Gleichwie den Schmelzpunkt haben Ramsay und Young[88]) auch den Siedepunkt des Broms möglichst genau zu bestimmen gesucht; sie fanden ihn unter normalem Drucke zwischen $58{,}0^0$ und $58{,}7^0$ C und nehmen als wahrscheinlichsten Wert $58{,}7^0$ bei 760 mm Druck an. In gutem Einklange hiermit stehen die Bestimmungen von Andrews[101]) (58^0 bei 760 mm), Nadejdin[102]) ($58{,}4^0$ bei 749 mm), Landolt[103]) ($58{,}6^0$, Druck?), E. P. Perman und Atkinson[104]) ($58{,}9^0$ bei 761 mm), E. P. Perman[105]) (58,9 bis $59{,}09^0$ bei 760 mm), Terwogt[106]) ($58{,}7^0$ bei 771,2 mm), Eggink[62]) (59,0 bei 773^0). Hingegen fanden Thorpe[107]) $59{,}27^0$ bei 760 mm, Bolas und Groves[109]) $59{,}5^0$ bis $59{,}75^0$ bei 751 mm, Pierre[109]) im Mittel aus zwei naheliegenden Bestimmungen $63{,}0^0$ bei

760 mm, van der Plaats[67]) 63,05° bei 760 mm, H. Jahn[70]) 63,07° C. Langer und V. Meyer[110]) 63°; desgleichen gibt Stas[65]) als Siedepunkt des Broms 63° an. Die Ursache dieser Abweichung von etwa 4° in den Siedepunktsbestimmungen liegt nicht klar zutage; insbesondere die letztgenannten Autoren, vor allem Stas und Jahn, haben ihr Versuchsmaterial auf das allersorgfältigste gereinigt (vgl. S. 220). — Ältere Bestimmungen (Balard[470]), Löwig[45a])) sind, da mit unreinem Brom angestellt, wertlos.

Der Dampfdruck flüssigen Broms bei verschiedenen Temperaturen ist aus folgender Tabelle zu entnehmen (Roozeboom[110])).

Temp. °C	Druck mm Hg	Temp. °C	Druck mm Hg
0,13	62	20,6	172
1,8	67,3	22,65	190
4,0	77,3	25,05	212
4,95	82	29,8	259
5,95	86,5	34,7	314
7,90	95	39,6	378
9,95	104	45,6	478
12,55	119	49,8	553
16,40	139	54,7	658
18,15	152,5	59,5	768

Die nachstehende Tabelle gibt ähnlich wie bei der Sublimationskurve (S. 223) eine Zusammenstellung über die zu gleichen Drucken gehörigen abs. Siedetemperaturen von Brom und Wasser (Ramsay und Young[88])).

Temperatur des flüssigen Broms T_1	Dampfdruck des flüssigen Broms mm Hg	Temperatur von Wasser bei gleichem Dampfdrucke T_2	$R = \frac{T_2}{T_1}$
273 — 5,05	50	273 + 38,3	1,1618
+ 8,20	100	+ 51,7	1,1547
+ 16,95	150	+ 60,1	1,1488
+ 23,45	200	+ 66,6	1,1456
+ 33,05	300	+ 75,9	1,1400
+ 40,45	400	+ 83,0	1,1357
+ 46,8	500	+ 88,7	1,1310
+ 51,95	600	+ 93,5	1,1278
+ 56,3	700	+ 97,7	1,1257
+ 58,75	760	+ 100,0	1,1243

Die auf S. 224 erwähnte Gesetzmäßigkeit tritt auch hier klar zutage; die in der vierten Spalte angegebenen Temperaturverhältnisse R lassen sich hier durch die Formel $R = 1{,}1618 - 0{,}000586\,[T_1 - (273 - 5{,}05)]$ darstellen.

Das monovariante System Flüssigkeit-Dampf wird bivariant, sobald man Ungleichförmigkeit des Druckes in den verschiedenen Teilen des Systems zuläßt. Villard[112]) hat den Einfluß einer auf flüssiges Brom ausgeübten Pressung auf die Dampfspannung untersucht; zur Erhöhung des Dampfdrucks um 1 Proz. hätten bei der Versuchstemperatur theoretisch 4,50 Atm. nötig sein sollen, während die tatsächlich beobachtete Vermehrung des Dampfdrucks bedeutend größer war; indes führte Villard die Pressung mittels komprimierter Gase durch und erhielt so Systeme mit zwei Komponenten, indem sich über den Einfluß der Pressung der bedeutsamere Einfluß der Löslichkeit von Brom in den komprimierten Gasen überlagerte (vgl. S. 235). Phasentheoretisch lassen sich daher die Villardschen Resultate sehr wohl

deuten, für die Dampfdruckerhöhung gepreßten Broms geben sie jedoch unmittelbar keinen quantitativen Beleg.

Die Änderung des Dampfdrucks mit der Temperatur beim Siedepunkt beträgt auf Grund der Ramsay-Youngschen[88]) Zahlen nach Tsuruta[89a])

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{58,7^0} = 25{,}40 \frac{mm}{Grad},$$

woraus sich nach der Clausiusschen Formel unter Voraussetzung idealer Dampfdichte die Verdampfungswärme beim Siedepunkt zu 45,3 cal für 1 g ergibt. Übereinstimmend hiermit fand Andrews[101]) die latente Verdampfungswärme beim Siedepunkt (58° C) zu 45,6 cal für 1 g (= 269,6 cal für 1 Liter Dampf) und Regnault[113]) die „totale Verdampfungswärme", d. i. die Wärmemenge, die 1 g Bromdampf von der Siedetemperatur abgibt, wenn es sich in flüssiges Brom von 0° C verwandelt, zu 50,95 cal, woraus sich unter Berücksichtigung der spezifischen Wärme des flüssigen Broms (0,108, siehe S. 228) für die Verdampfungswärme beim Siedepunkt (nach Regnault 63° C) 44,15 cal ergibt. Die molekulare Verdampfungswärme für die Siedetemperatur beträgt mithin im Mittel $45 \times 160 = 7200$ cal (nach Berthelot und Ogier[114]) 6991 cal), in guter Übereinstimmung mit der Troutonschen Regel, da

$$\frac{7200}{273 + 58} = 21{,}7.$$

Da die Differenz der spezifischen Wärmen von Bromdampf (bei konst. Druck) und flüssigem Brom in erster Annäherung $0{,}055 - 0{,}108 = -0{,}053$ ist (vgl. S. 236), so folgt für die Abhängigkeit der Verdampfungswärme r von der Temperatur

$$\frac{dr}{dT} = -0{,}053,$$

und integriert, mit Berücksichtigung des oben angeführten Wertes für den Siedepunkt,

$$r = 48{,}1 - 0{,}053\, t \quad (r = \text{Verdampfungsw. für 1 g},\ t = {}^0\,C),$$

eine Formel, die mit den nach der Clausiusschen Gleichung aus der Dampfdruckkurve abgeleiteten Werten befriedigend übereinstimmt (Tsuruta[89])).

Die kritische Temperatur (Kennzeichen: Gleichheit der spezifischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf) wurde von Nadejdin[102]) zu 302,2° bestimmt; das kritische Volumen fand er gleich dem 2,70fachen Betrage des Volumens bei 0°, also, bezogen auf Wasser von 4°, gleich $\frac{2{,}70}{3{,}19}$ (vgl. f. S.) $= 0{,}847$; die kritische Dichte d_k ist mithin 1,18; Walden[115]) berechnete in Übereinstimmung hiermit an der Hand der allgemeinen empirischen Beziehung

$$d_k = \frac{d_\sigma}{2{,}675}$$

(d_σ = Dichte beim Siedepunkt) d_k zu 1,12. Der kritische Druck ist nicht bekannt; von Walden wurde er auf Grund einer von ihm aufgestellten Beziehung zwischen kritischem Druck, Oberflächenspannung und Siedetemperatur zu 86,4 Atm. berechnet. Das Verhältnis von absoluter Siedetemperatur zur kritischen Temperatur beträgt $\frac{273 + 58}{273 + 302} = 0{,}576$, ist also

nicht allzu verschieden von dem rohen Durchschnittswerte 0,66. Erhitzt man eine mit flüssigem Brom und Bromdampf gefüllte enge Röhre bis über den kritischen Punkt, so wird nach Andrews[116]) das Ganze undurchsichtig und das Rohr hat den Anschein, mit einer dunkelroten Masse gefüllt zu sein.

Das spezifische Gewicht des flüssigen Broms, für das Balard[1]) ohne nähere Temperaturangabe 2,966, Löwig bei 15° 2,98 bis 2,99 angibt, ist bei 0°, bezogen auf Wasser von 4° C, nach Pierre[92]) 3,18718, nach Thorpe[107]) 3,18828, nach van der Plaats[67]) 3,1875; beim Siedepunkt nach Thorpe[107]) 2,98218, nach Ramsay und Masson[117]) für sorgfältigst gereinigtes Brom 2,9483, mithin das spezifische Volumen 0,3392, das Atomvolumen 27,135. Das beim Siedepunkt als einer „übereinstimmenden Temperatur“ gemessene Atomvolumen des freien Broms eignet sich zum Vergleiche mit dem Atomvolumen gebundenen Broms, das sich aus dem spez. Volumen von Bromverbindungen und den Atomvolumen der mit Brom verbundenen Elemente wenig abweichend zu 28,1 ergibt. „Brom nimmt also in Verbindungen dasselbe Volumen ein, wie im freien Zustande“ (Ramsay).

Setzt man das spezifische Volumen bei 0° C gleich 1, so beträgt es bei t° C nach Pierre

$$v = 1 + 0{,}001\,038\,186\, t + 0{,}000\,001\,711\, t^2 + 0{,}000\,000\,005\,447\, t^3$$

für Temperaturen zwischen Schmelz- und Siedepunkt; nach Thorpe

$$v = 1 + 0{,}001\,062\,18\, t + 0{,}000\,001\,87\, t^2 - 0{,}000\,000\,003\,085\, t^3$$

für Temperaturen zwischen 0° und dem Siedepunkt.

Walden[99]) gibt den Ausdehnungsmodulus K für flüssiges Brom, berechnet nach der Gleichung

$$V_t = \frac{V_0}{1 - Kt},$$

zu 0,001086 an und berechnet hieraus in ausgezeichneter Übereinstimmung mit Thorpe

	V_{10}	V_{30}	V_{60}
gef.	1,0108	1,0335	1,0698
ber.	1,0109	1,0337	1,0698.

Über Beziehungen dieses Ausdehnungsmodulus zu anderen physikalischen Größen vgl. f. S.

Verunreinigung an Chlor erniedrigt das spezifische Gewicht des Broms; dieses Verhalten benützen L. W. Andrews und H. A. Cailton[61]), um aus dem spezifischen Gewicht den Gehalt an Chlor im käuflichen Brom zu ermitteln. Die Dichte reinsten Broms bei 25° C, bezogen auf Wasser von 4° C, bestimmten sie zu 3,10227, während sie nach Thorpe[107]) 3,10104 wäre; möglicherweise hatte Thorpe nicht völlig chlorfreies Brom in Händen; eine Verunreinigung von 0,039 Proz. Chlor würde die Abweichung erklären. Der Ausdehnungskoeffizient an sich wird durch die Gegenwart von Chlor nicht wesentlich beeinflußt; er wurde von Andrews und Cailton und von Thorpe zwischen 25° und 30° übereinstimmend zu 0,00110 gefunden.

Die genauesten Bestimmungen der spezifischen Wärme flüssigen Broms verdanken wir Regnault[90]). Er fand

zwischen + 58,36° und + 13,21° die spez. Wärme zu 0,11294 cal
„ + 48,35° „ + 11,57° „ „ „ „ 0,11094 „
„ − 6,23° „ + 10,4° „ „ „ „ 0,10513 „,

also mit sinkender Temperatur abnehmend, und nahm als Mittelwert zwischen $-7,3^0$ und $+10^0$ 0,106 cal, zwischen $+6^0$ und $+14^0$ 0,108 cal an. Im Einklange hiermit steht die Bestimmung von Andrews[101]), der zwischen etwa 45^0 und 11^0 die spezifische Wärme zu 0,1071 ermittelte. Eine Angabe von de la Rive und Marcet[118]) (0,135 cal) ist unrichtig.

Die Oberflächenspannung γ flüssigen Broms für die Temperatur t (in Dynen pro cm) ist nach Ramsay und Aston[100]) und nach Walden[99])

$$\gamma_t = 42,00\ (1 - 0,00381\ t),$$

welche Formel laut nachstehender Zusammenstellung die Beobachtungen in weiten Temperaturgrenzen gut wiedergibt:

	γ_0	$\gamma_{10,6}$	γ_{20}	$\gamma_{46,0}$	γ_{59}	$\gamma_{78,1}$
beob.	—	40,27	—	34,68	(35,06)	29,51
ber.	42,00	40,30	38,80	34,64	32,56	29,50.

Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie (in der Nähe der Siedetemperatur) ist

$$\frac{d[\gamma(Mv)^{2/3}]}{dt} = 1,93$$

(Aston und Ramsay[100])), wo Mv das Molekularvolumen ist.

Die mit der Oberflächenspannung durch die Beziehung

$$a_t^2 = \frac{2\gamma_t}{D_t}$$

(wo D die Dichte der Flüssigkeit) verknüpfte spezifische Kohäsion a_t^2 läßt sich in ihrer Temperaturabhängigkeit darstellen durch

$$a_t^2 = 2,69\ (1 - 0,00298\ t),$$

wie die folgende Tabelle zeigt (Ramsay und Aston[100]), Schiff[119]), Walden[99])):

	$a_{-7,3}^2$	a_0^2	$a_{10,6}^2$	$a_{46,0}^2$	a_{59}^2	$a_{78,1}^2$
beob.	2,99	2,93	2,61	2,33	2,39	2,06
ber.	2,75	2,69	2,61	2,32	2,23	2,06.

Ältere nach der Tropfenmethode gefundene Werte Quinckes[120]), sowie vorläufige, an unreinem Brom nach der Steighöhenmethode ausgeführte Messungen von Trussewitsch[121]) erscheinen, wenn auch den obigen Zahlen nicht allzu ferne liegend, durch diese überholt.

Die aus den obigen Formeln sich ergebenden Temperaturkoeffizienten β und K_1 der Oberflächenspannung und der spezifischen Kohäsion stehen nun zu dem Ausdehnungsmodulus (S. 227), untereinander und zu anderen physikalischen Konstanten in Beziehungen, die von Walden[99]) aufgedeckt wurden und einen fast bündigen Schluß auf den Assoziationsgrad der betreffenden Flüssigkeit zulassen. Zunächst finden sich die drei den Ausdehnungsmodul K betreffenden Zusammenhänge (t_k=krit. Temp. in Celsiusgraden)

$$\left.\begin{aligned} Kt_k &\sim 0,34 \\ \frac{\beta}{K} &\sim 3,45 \\ K\gamma &\sim 0,032 \end{aligned}\right\}\ \text{(bei nicht assoziierten Flüssigkeiten)}$$

bei Brom (etwa mit Einschränkung bezüglich der dritten Gleichung) gut bestätigt, indem

$$0,001086 \cdot 302,3 = 0,328,$$
$$\frac{0,00381}{0,001086} = 3,51,$$
$$0,001086 \cdot 38,80 = 0,042.$$

Auch die aus einer sehr großen Zahl verschiedenster (nicht assoziierter) Flüssigkeiten abgeleiteten Zahlenwerte für die Produkte aus kritischer Temperatur und Temperaturkoeffizienten der spezifischen Kohäsion ($\sim 0{,}94$) und aus kritischer Temperatur und Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung ($\sim 1{,}16$) finden wir bei Brom wieder (0,901 und 1,152), so daß sich umgekehrt die kritische Temperatur aus dieser allgemeinen Gesetzmäßigkeit nahe berechnen läßt (310^0 anstatt $302{,}3^0$).

Da weiterhin nach Walden[122])

$$\frac{\text{latente Verdampfungswärme}}{\text{spezifische Kohäsion}} = \frac{\lambda_\sigma}{a_\sigma^2} = 17{,}9,$$

so ergibt sich in Kombination mit der Troutonschen Regel

$$\frac{M\lambda_\sigma}{T_\sigma} = 20{,}7,$$

$$\frac{M \cdot a_\sigma^2}{T_\sigma} = \frac{20{,}7}{17{,}9} = 1{,}162 = \text{const.} \left\{ \begin{array}{l} \text{für nicht assoziierte Flüs-} \\ \text{sigkeiten (für assoziierte} \\ \text{Flüssigkeiten} < 1{,}16), \end{array} \right.$$

oder in empirisch erweiterter Form $= 0{,}435 \log T_\sigma$,

wo M das Molekulargewicht, σ die Siedetemperatur bedeutet, die in abs. Zählung T_σ sei. Für Brom berechnet sich

$$M = 1{,}162 \frac{273 + 59{,}0}{2{,}39} = 161,$$

also übereinstimmend mit Br_2, so daß flüssiges Brom bei seiner Siedetemperatur das normale Molekulargewicht Br_2 besitzt (vgl. auch S. 224). In anderer Gestalt liegt dasselbe Kriterium auch in den Beziehungen

$$\frac{V_m \gamma_\sigma}{T_\sigma} = 5{,}64 \text{ oder — in empirisch erweiterter Form —} = 2{,}15 \log T_\sigma$$

und

$$\frac{M\lambda_\sigma}{V_m \gamma_\sigma} = 3{,}64 \text{ oder — in empirisch erweiterter Form —} = \frac{9{,}45}{\log T_\sigma}$$

vor (V_m Molekularvolumen bei der Siedetemperatur; die übrigen Bezeichnungen wie oben), die gleichfalls bei Brom erfüllt sind. Auch auf Grund weiterer, gleichfalls von Walden[134b]) aufgedeckter Kriterien, die „Innenvolum", Oberflächenspannung und Siedetemperatur in Beziehung bringen, läßt sich Brom in die Reihe der nichtassoziierten Flüssigkeiten einreihen.

Die zweite der letztgenannten Regeln, die in absolutem Maße zu

$$\frac{M\lambda_\sigma \log T_\sigma}{V_m \gamma_\sigma} = 9{,}45 \cdot 4{,}189 \cdot 10^7 = 3{,}96 \cdot 10^8 \text{ Erg}$$

wird, gibt in Kombination mit der Stefanschen[123a]) Gleichung

$$(K - p)\,V_m = \frac{M\lambda}{2}$$

oder angenähert

$$KV_m = \frac{M\lambda}{2},$$

wo K den Oberflächen- oder Binnendruck, p den im Vergleich hierzu verschwindend kleinen Dampfdruck bedeutet, die Beziehung

$$K_\sigma = \frac{1{,}98 \cdot 10^8 \cdot \gamma_\sigma}{\log T_\sigma} \text{ abs. Einh.} = \frac{196 \cdot \gamma_\sigma}{\log T_\sigma} \text{ Atm.}$$

(Walden[115])), woraus unter Zugrundelegung der oben genannten Werte für die Oberflächenspannung sich der Binnendruck des flüssigen Broms bei

seiner Siedetemperatur im Mittel zu 2630 Atm. berechnet, während direkt nach der Stefanschen Gleichung $K_\sigma = 2709$ Atm., nach van der Waals

$$K = \frac{a}{V_m^2} = 2630 \text{ Atm.}$$

folgt. Bemerkenswert ist, daß die Reihenfolge

	Fluor	Chlor	Brom	Jod
K =	1060	2135	2630	2830

mit der der Atomgewichte übereinstimmt. Die mit den obigen Zusammenhängen vielfach in naher Beziehung stehenden Konstanten a und b in der van der Waalsschen Zustandsgleichung sind für Brom $a_{273} = 5{,}85 \cdot 10^6$, $b_{273} = 41{,}1$ (J. Traube[123b])).

Für die innere Reibung η von Brom (in absolutem Maße, cm^{-1} g sec^{-1}) fanden Thorpe und Rodger[124a]) für nachstehende Temperaturen die folgenden Werte:

t	0,56°	10,45°	16,16°	25,99°	35,86°	46,19°	56,48°
η	0,01245	0,01104	0,01035	0,00934	0,00848	0,00772	0,00706.

Nach Kann[124b]) ist die innere Reibung bei 0°, in denselben Einheiten, 0,014268, nach Beck[124c]) bei —5,5° C, bezogen auf Benzol von 5°, 1,389. Der reziproke Wert der inneren Reibung, die sog. Fluidität φ, läßt sich in ihrer Abhängigkeit von der (abs.) Temperatur T nach Bingham[125]) mit einer mittleren Abweichung von nur 0,03 Proz. durch die Formel wiedergeben

$$T = 0{,}79098\,\varphi - \frac{1376{,}3}{\varphi} + 227{,}16\,.$$

Die mittlere Kompressibilität unter dem Einfluß von 1 Megabar (= 0,987 Atm.) zwischen 100 und 500 Megabar Druck bei 20° C ist

$$\left(\frac{\Delta V/V}{\Delta p}\right)_{20^\circ} = 51{,}8 \cdot 10^{-6}$$

(Richards und Stull[126])). Sie liegt zwischen der des Chlors ($95 \cdot 10^{-6}$) und der des Jods ($13 \cdot 10^{-6}$), entsprechend der in der Reihenfolge Chlor, Brom, Jod zunehmenden „Kohäsionstendenz" und abnehmenden Flüchtigkeit[127]).

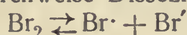
Die elektrische Leitfähigkeit reinsten Broms ist außerordentlich gering, nach Plotnikow[128]) jedenfalls kleiner als 10^{-8} reziproke Ohm, so daß Brom geradezu als „Nichtleiter" bezeichnet werden kann. Immerhin ist die Frage nach der Art der jedenfalls spurenweise bestehenden Leitfähigkeit von Interesse, insbesondere in Zusammenhalt mit den bemerkenswerten Resultaten, die jüngst von Lewis und Wheeler[129]) an Jod gefunden wurden. Die Leitfähigkeit scheint auch hier elektrolytischer Natur zu sein, wie nach den Untersuchungen Exners[130]) aus ihrem positiven Temperaturkoeffizienten und wohl auch aus der Durchsichtigkeit des flüssigen Broms geschlossen werden kann. Exner fand für die Leitfähigkeit

bei t°	rezipr. Ohm
38,5°	$2{,}65 \cdot 10^{-9}$
17,2°	$1{,}28 \cdot 10^{-9}$
0° (interpoliert)	$0{,}915 \cdot 10^{-9}$
—5,5°	$0{,}840 \cdot 10^{-9}$,

Werte, die mit der von Plotnikow angeführten oberen Grenze vereinbar sind.

Andere Angaben (Balard[1]), „Brom leitet den elektrischen Strom nicht", de la Rive[131]), Solly[132]), Inglis[133]), Beetz[134a])) haben nur qualitatives

Interesse, als Ausdruck der jedenfalls ungeheuer kleinen Eigenleitfähigkeit des Broms, die wohl auf eine spurenweise Dissoziation im Sinne



$$Br_2 \rightleftarrows Br^{\cdot} + Br'$$

zurückzuführen ist (vgl. w. u.).

Die Dielektrizitätskonstante flüssigen Broms bei 1° für $\lambda = \infty$ (altes gereinigtes Präparat) ist 4,6 (Walden[135b]), bei 23° für $\lambda = 80$ cm 3,18 (Schlundt[135]), 3,10 (Schmidt[136]); die Abweichung zwischen letzterem Werte und dem nach dem Maxwellschen Gesetze aus dem Quadrate des Brechungsindex für unendlich lange Wellen berechneten ($n_\infty^2 = 2{,}53$, aus den Rivièreschen[137]) Zahlen ermittelt [vgl. unten]) dürfte durch Ungenauigkeit der Messungen kaum erklärt werden können (Schmidt).

Über die magnetische Suszeptibilität von Brom vgl. Honda[138a]), Pascal[138b]); die Verbindungen von Brom mit anderen Elementen sind weniger diamagnetisch, als es das Gesetz der Additivität verlangen würde; aus den Werten verschiedener Verbindungen berechnet sich die magnetische Suszeptibilität von Brom, in Übereinstimmung mit den Messungen Hondas zu $-3{,}99 \cdot 10^{-7}$, d. i. nahe gleich $-16 \cdot 0{,}2468 \cdot 10^{-7}$, wo $0{,}2468 \cdot 10^{-7}$ von Pascal als der allen Halogenen gemeinsame Anteil mit „Magneton" bezeichnet wird.

Optische Eigenschaften. Flüssiges Brom, in einem verschlossenen Rohr stark erhitzt, verliert an Durchsichtigkeit (Andrews[116])). Vom sichtbaren Spektrum wird Rot und Gelb nicht absorbiert; mit steigender Temperatur rückt die Absorption nach längeren Wellen (Andrews), mit abnehmender wird das Brom farblos (Kayser[138c])). Die Absorption folgt nach Camichel[139]) dem Exponentialgesetze. Bezüglich der Absorption ultravioletter Strahlen geben Liveing und Dewar[140]) an, daß in ganz dünnen Schichten Brom für die Wellenlängen 365—340 $\mu\mu$ durchlässig ist. Nach Martens[141]) liegt der Hauptabsorptionsstreifen des Broms, der dessen ultravioletter Eigenschwingung entspricht, bei 305 $\mu\mu$, welche Angabe indes von Kayser[138]) bezweifelt wird. — Die Brechungsexponenten flüssigen Broms wurden von Rivière[137]) mittels Fizeauscher Streifen für rote und gelbe Strahlen bis zur D-Linie festgestellt (vgl. nachstehende Tabelle), woraus sich ein außerordentlich starkes Dispersionsvermögen ergibt, welches selbst das des Schwefelkohlenstoffs übertrifft.

Ordnungsnummer der Linien	Wellenlänge $\mu\mu$	Brechungsexponent bei 10°	15°	20°	25°
22	790,9	1,6368	1,6327	1,6280	1,6226
23(A)	758,6	1,6394*)	1,6352	1,6305	1,6250
24	729,0	1,6422	1,6379	1,6330	1,6276
25	701,7	1,6453	1,6408	1,6358	1,6304
26	676,5	1,6486	1,6439	1,6389	1,6335
Li-Linie	670,8	1,6495	1,6447	1,6397	1,6343
27	652,2	1,6520	1,6472	1,6422	1,6365
28	631,5	1,6557	—	—	1,6401
29	611,4	1,6598	—	—	1,6438
30	592,5	—	—	—	1,6475
D_2	539,0	—	—	1,6543	1,6483

*) Nach Gladstone 1,626 für 12° C.

In das Gebiet kürzerer Wellen gelangte Fricke[142]), wobei sich in dem Gebiete 450—390 $\mu\mu$ deutlich ausgeprägte anomale Dispersion fand, wie aus nachstehender Tabelle, die auch einige Angaben von Martens enthält, ersichtlich ist.

Wellenlänge $\mu\mu$	Brechungsindex Martens	Brechungsindex Fricke	Wellenlänge $\mu\mu$	Brechungsindex Martens	Brechungsindex Fricke
643,85	1,649	1,646	383,36		1,670
562	1,664	1,665	377,61		1,675
535,04	1,671	1,673	361,19	1,703	1,701
508,59		1,680	351,34		1,722
474		1,690	346,63	1,734	1,731
448,13		1,701 } ±0,006	340,36	1,751	1,753
438,70		1,707 } ±0,006	333,18		1,777
424,52		1,709 } ±0,006	326,12		1,803
405,80		1,693 } ±0,006	309,19		1,851

Die von Bleekrode[143]) stammende Angabe des Brechungsexponenten bei 13° für Sonnenlicht zu 1,57 erscheint durch die angeführten Bestimmungen überholt. Das spezifische Brechungsvermögen beträgt, nach der $\frac{n-1}{d}$-Formel berechnet, 0,191, die Atomrefraktion also 15,3 (Gladstone[144])), 15,34 für die D-Linie (Zecchini). Ähnlich wie das Atomvolumen von freiem und gebundenem Brom annähernd gleich ist (vgl. S. 227), ist auch die hiermit in theoretischer Beziehung stehende Atomrefraktion in beiden Zuständen nicht sehr verschieden; nach Gladstone ist das spezifische Brechungsvermögen von Brom in gelösten Salzen 0,211, die Atomrefraktion also 16,9 (Mascart).

Dieselbe Übereinstimmung ergibt sich selbstverständlich auch nach der vorzuziehenden n^2-Formel, die für die Atomrefraktion des elementaren Broms rund 8,75 liefert, während nach den sehr genauen Neuberechnungen Eisenlohrs[145]) die Atomrefraktionen des gebundenen Broms (in organischen Verbindungen) für die Linien H_α, D, H_β und H_γ die folgenden sind; die Tabelle enthält auch die Atomdispersionen für H_β—H_α und H_γ—H_α verzeichnet.

H_α	D	H_β	H_γ	H_β—H_α	H_γ—H_α
8,8025	8,8651	8,9989	9,1521	0,2111	0,3401

Für Röntgenstrahlen ist Brom undurchlässig (Sehrwald[146])). Diese Undurchlässigkeit ist an das Atom Brom als solches, nicht etwa an die Atomgruppierung geknüpft und findet sich daher auch in den Bromverbindungen, deren Undurchdringlichkeit für Röntgenstrahlen dem Prozentgehalt an Brom entspricht; insbesondere gibt Bromoform selbst in den dünnsten Schichten intensiven Schatten.

Bromdampf. Brom bildet einen rotbraunen, unangenehm riechenden, Nasen- und Schleimhäute empfindlich angreifenden Dampf, dessen theoretische Dichte gemäß dem Molekulargewichte $Br_2 = 2 \times 79,92 = 159,84$

$$\Delta = \frac{159,84}{28,983} = 5,5149, \text{ bezogen auf Luft} = 1,$$
$$\text{oder} = 79,92, \quad \text{„} \quad \text{„ Sauerstoff} = 16$$

beträgt. Inwieweit die tatsächliche Dichte mit dieser theoretischen übereinstimmt und nach welcher Richtung die Abweichungen liegen, ist aus nachfolgend angeführten Arbeiten, die aus später angegebenen Gründen nur teilweise der theoretischen Sichtung zugänglich sind, zu ersehen. Die Untersuchungen über Temperatureinfluß sind, soweit eine Trennung möglich, jenen über Druckeinfluß vorangestellt.

Perman[148]) fand, teilweise im Verein mit Atkinson[104]), nach einer Modifikation der Dumasschen Methode die Dichte des Bromdampfes bei Atmosphärendruck zwischen 15° und etwa 750° normal, und auch im Zustande annähernder Sättigung (15° C und 78,65 mm Druck; Dampfdruck des flüssigen Broms bei dieser Temperatur nach Ramsay und Young[88]) 138,1 mm) mit der theoretischen übereinstimmend, so daß Brom selbst nahe seinem flüssigen Zustande und bei niedriger Temperatur keine merkliche Tendenz zeigt, andere Molekeln als Br_2 zu bilden; Assoziation findet also nicht statt (vergl. hingegen S. 235). Von 750° an macht sich aber eine Dissoziation im Sinne der Aufspaltung der Brommolekel in Bromatome



$$Br_2 \rightleftarrows 2\,Br$$

bemerkbar, und diese nimmt mit steigender Temperatur allmählich zu, wie die folgende Tabelle (Spalte 1—5) zeigt.

Temperatur		Dampfdichte D, bezogen auf Wasserstoff = 1, bei 1 Atm. Druck		Dissoziationsgrad x	—Q	ΣνC
t	T	beobachtet	graphisch interpoliert	%		
650°	923°	80	—	—	—	—
800	1073	—	79,87	0,16	—	—
830	1103	79,6	—	—	—	—
850	1123	—	79,48	0,65	—	—
900	1173	78,7	78,83	1,48	57000	—2,3
950	1223	77,5	78,02	2,53		
1000	1273	—	76,94	3,98	52000	—2,3
1015	1288	76,7	—	—		
1050	1323	74,3	75,26	6,30	57000	—2,2
					Mittel: 55300	—2,3

Die fünfte Spalte enthält den aus der Beziehung

$$x = 100 \frac{\Delta - D}{D}$$

berechneten Dissoziationsgrad in Prozenten.

Die Abhängigkeit der Dichte von Temperatur und Druck P (in Atmosphären) ergibt sich für den obigen Dissoziationsvorgang nach der van't Hoffschen Formel unter Verwertung des Nernstschen Theorems[149]) in erster Annäherung zu

$$\log \frac{\Delta\,(2\,D - \Delta)}{4\,(\Delta - D)^2} = - \frac{Q}{4{,}571}\,T - 1{,}75 \log T + \log P + \text{const.},$$

welche Formel, obwohl Q nicht bekannt, nach zweifacher Richtung einer Prüfung zugänglich ist. Einerseits müssen die aus zwei zusammengehörigen Wertepaaren T und D berechenbaren Q und const. auch beliebigen Wertepaaren genügen, andererseits muß sich die Konstante, als algebraische Summe der durchwegs in der Grössenordnung 3 gelegenen „chemischen Konstanten" C, nach dem Nernstschen Theorem zu nahe — 3 ergeben, da hier, wie bei allen derartigen binären Dissoziationen,

$$\text{const.} = \Sigma\nu C = + 3 - 3 - 3 = - 3.$$

Diese Prüfung wurde von Brill[150]) an der Hand der Perman-Atkinsonschen Bestimmungen vorgenommen und findet sich in der sechsten und siebenten Spalte obiger Tabelle verzeichnet. $\Sigma\nu C = -2{,}3$ erweist sich in der Tat als sehr gut konstant und liegt unter Eliminierung eines in der Originalarbeit untergelaufenen Rechenfehlers, wodurch der Zahlenwert der Konstante dem nach dem Nernstschen Theorem zu erwartenden Werte nun be-

trächtlich näher rückt, in der Tat nahe —3. Die molekulare Dissoziationswärme Q berechnet sich nach obigem zu —55300 cal.

Während sich sonach die Temperaturabhängigkeit der Bromdampfdichte den theoretischen Beziehungen sehr wohl einfügt, ist dies für die Druckabhängigkeit, die offenbar für diesen Zweck zu wenig genau bestimmt ist und einer Nachprüfung bedarf, nicht mehr ganz der Fall. Die experimentellen Ergebnisse sind zunächst die folgenden:

Bis gegen 280° ist die Dichte vom Drucke praktisch so gut wie unabhängig (Perman) und selbst noch bei 900° mit dem Drucke kaum merklich veränderlich (Perman und Atkinson). Auch bei Verdünnungen mit Luft verhält sich Bromdampf wie ein ideales Gas. C. Langer und V. Meyer[151]) fanden bei Zimmertemperatur, also etwa 50° unterhalb des Siedepunkts des flüssigen Broms, an Bromdampf, der mit dem zehnfachen Volumen Luft verdünnt war, die normale Dichte (Mittel 79,7; desgleichen Perman bei 132° und Partialdrucken von 380,7 bis 26,9 mm.) Mit höherer Temperatur wird der Druckeinfluß bereits experimentell nachweisbar; bei 1040° beobachteten (in weitem Temperaturgebiete) Perman und Atkinson bei einer Druckverminderung von 755 auf 47,3 mm, in qualitativem Einklange mit der Theorie, eine Dichteverminderung von 76,0 auf 71,8. In quantitativer Beziehung jedoch läßt die Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz, das entsprechend der Dissoziation $Br_2 \rightleftarrows 2Br$ für die Abweichung von der normalen Dichte Δ:

$$\frac{\Delta\ (2\ D-\Delta)}{4\ (\Delta-D)^2 \cdot P}=\text{const.}$$

verlangt, viel zu wünschen übrig, wie die nachstehende Tabelle zeigt.

Temperatur °C	Druck P Atm.	D beob.	D berechnet aus den mit * bezeichneten Werten	Beobachter	Anmerkung
900°	1	78,7*	—	Perman u. Atkinson	
	0,48	78,5	78,1	"	
	0,083	78,8	75,7	C. Langer u. V. Meyer	Bromdampf mit 11-fachem Volumen N_2 verdünnt.
1040°	1	76,0*	—	Perman u. Atkinson	
	0,062	71,8	66,7	"	

Eine Reihe weiterer Dichtebestimmungen, die die normale Dichte des Bromdampfes bei niedriger, den Eintritt einer Dissoziation bei hoher Temperatur bestätigen, ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt (S. 235).

Eine quantitative Durchrechnung dieser Zahlen ist nicht möglich, da die betreffenden Forscher die Dichtebestimmung nach der V. Meyerschen Luftverdrängungsmethode, also unter nicht definiertem Partialdrucke der verdampfenden und dissoziierenden Substanz durchführten; die qualitative Tatsache der Dissoziation geht aber klar hervor.

Der Befund J. J. Thomsons[155]), wonach die Dichte von Bromdampf bei niederem Druck (200 bis 300 mm) und höherer Temperatur (rund 100°) durch andauerndes Erhitzen infolge eintretender Dissoziation sinkt, kann durch die Untersuchungen Permans als widerlegt gelten, der unter ähnlichen

Temp.	D	Beobachter	Bemerkung
99,34°	80,3	Mitscherlich[152])	
100°	78	V. Meyer und Züblin[153])	Dampfdichtebestimmung im Wasserdampf.
Gelbglut	62,3—54,8	„	Mit Fehlerquellen behaftet wegen explosionsartiger Verdampfung des Broms.
etwa 1570°	54,8 52,8	„	Höchste mit dem Perrotschen Ofen zu erzielende Temperatur; Versuchsmaterial: Aus $PtBr_4$ naszierendes Brom.
„	63,8 65	Crafts[154])	Perrotscher Ofen; Dampfdichtebestimmung an freiem Brom.

Verhältnissen kein Anzeichen von Dissoziation wahrnehmen konnte.

Aufklärungsbedürftig bleibt indessen noch eine abweichende Angabe in einer älteren Arbeit H. Jahns[70]), wonach erst bei etwa 230° C die Dichte des Bromdampfes normal wird, während unterhalb dieser Temperatur erhöhte Dichte auf teilweise Assoziation schließen ließe:

Temp. t	Temperatur über dem Siedepunkt (63,07°)	Dichte bezogen auf Luft	Dichte berechnet nach der empirischen Formel D = 5,8691 — 0,00153 t	Abweichung von der normalen Dichte (Δ = 5,5247*)) in Prozenten der letzteren	Anm.
102,6°	—	5,7280	5,7122	—	Die Dichte wurde nach der Bunsenschen Methode, mit geringfügigen Abänderungen, deren Berechtigung zunächst geprüft wurde, bestimmt.
	40°	—	5,7115	3,381 %	
	60°	—	5,6809	2,827 %	
131,92°	—	5,6400	5,6673	—	
	80°	—	5,6503	2,273 %	
	100°	—	5,6197	1,719 %	
175,58°	—	5,6040	5,6005	—	
	120°	—	5,5891	1,165 %	
	140°	—	5,5585	0,612 %	
210,32°	—	5,5460	5,5473	—	
	160°	—	5,5279	0,058 %	
227,92°	—	5,5243	5,5204	—	

*) Nach Annahme Jahns.

Hiernach würde Brom im Gegensatz zu anderweitigen Befunden (Perman, V. Meyer) erst etwa 160° oberhalb seines Siedepunktes normale Dichte haben. Es mag darauf hingewiesen werden, daß dieses auffallende Resultat an nach Stas sorgfältigst dargestelltem und gereinigtem Brom erhalten wurde (vergl. S. 220), dessen Siedepunkt, mit allen Kautelen bestimmt, sich zu 63,07° (anstatt 59,0°; vergl. S. 224) ergab; ein Zusammenhang zwischen diesem abweichenden Siedepunkte und der abweichenden Dichte erscheint nicht ausgeschlossen; nähere Aufklärung dieser Beobachtungen wäre sehr wünschenswert und von besonderem Interesse.

In komprimierten Gasen, insbesondere in Sauerstoff, ist Bromdampf sehr erheblich löslich (vgl. S. 225). Sauerstoff von 300 Atm. nimmt bei gewöhnlicher Temperatur etwa das Sechsfache der normalen Menge auf; wenn der Gasdruck nachläßt, so scheidet sich das Brom in Form kleiner Tröpfchen aus, die bei neuerlicher Kompression wieder verschwinden. Auch bei niedrigeren Drucken (4 Atm.) ist diese Erscheinung zu konstatieren (Villard[156])).

Was die spezifische Wärme des Bromdampfes betrifft, so liegt eine direkte Messung von Regnault[157]) vor, der zu diesem Behufe Bromdampf einmal mit einer Temperatur von 230°, das andere Mal mit einer solchen von 80° im Kalorimeter sich kondensieren ließ, und so die spezifische Wärme des Dampfes für das Intervall von 80° bis 230° C bestimmte. Er fand für die spezifische Wärme bei konstantem Drucke 0,05552 (nach einer anderen Mitteilung Regnaults 0,05518), woraus sich die Molekularwärmen für konstantes Volumen und konstanten Druck zu $c_v = 6{,}88$ cal, $c_p = 8{,}87$ cal (Ostwald: 8,88 cal) zwischen 80° und 230° C ergeben. Indirekt lassen sich die spezifischen Wärmen aus dem von Strecker[159]) nach der Kundt-Warburgschen akustischen Methode ermittelten Verhältnis

$$k = \frac{c_p}{c_v} = 1{,}292$$

(zwischen 20° und 388° C) berechnen, woraus für die Molekularwärmen in sehr guter Übereinstimmung mit Regnault

$$\left.\begin{aligned} c_v &= \frac{R}{0{,}292} = 6{,}80 \\ c_p &= \qquad 8{,}80 \end{aligned}\right\} \text{zwischen } 20^0 \text{ und } 388^0 \text{ C}$$

und für die spezifischen Wärmen nach der Ausrechnung Streckers 0,04257 (konst. Vol.) und 0,05504 (konst. Druck) folgen. (In einer zweiten Mitteilung berechnet Strecker die spezifische Wärme bei konst. Vol. zu 0,0428, bei konst. Druck zu 0,0553). Für die idealen zweiatomigen Gase beträgt das Verhältnis k rund 1,40, so daß Bromdampf im Vergleich zu letzteren eine beträchtlich höhere Molekularwärme besitzt. Der Planck-Einsteinschen Quantentheorie gelang es, in ihrer Anwendung, welche sie insbesondere durch Nernst[160b]) auf die spezifische Wärme gefunden hat, auch die höhere Molekularwärme von Brom (und den anderen Halogenen) plausibel zu deuten. Demgemäß werden jene Gase, die, wie Brom, sich bereits bei nicht sehr hohen Temperaturen, etwa erheblich unterhalb 2000°, in die einzelnen Atome spalten, infolge der durch die lockere Bindung bedingten geringeren Schwingungszahl ihrer Atome schon bei gewöhnlicher Temperatur merkliche Schwingungsenergie aufzunehmen vermögen und daher größere Werte der spezifischen Wärme besitzen. Über ältere Ansichten vgl. Strecker[159]), Boltzmann[160a]).

Die angegebenen Werte führen gleichzeitig auch zur Ermittlung der Schallgeschwindigkeit in Bromdampf, die sich zu 135 m/sec (0° C) ergibt.

Die vorstehenden thermischen Werte sind sämtlich nicht geeignet, um auf die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von Bromdampf quantitative Schlüsse ziehen zu können. Strecker fand das Verhältnis k von der Temperatur (und auch von der Dichte) so gut wie unabhängig:

t° C	$k = c_p / c_v$
20°	1,291
100°	1,302
190°	1,281
318°	1,293
388°	1,293;

daraus würde allerdings, im Zusammenhalt mit der Beziehung $c_p - c_v = R$, das gleiche auch für die spezifischen Wärmen selbst folgen, doch erscheint eine derartige

Schlußweise bei der Schwierigkeit und Unschärfe der akustischen Messungen weder gerechtfertigt (Haber[161]), noch mit anderweitigen Erfahrungen stimmend. Wir werden im Gegenteil auch bei Bromdampf eine den anderen Gasen analoge Temperaturabhängigkeit voraussetzen müssen, die Bodenstein und Geiger[162]) in Anlehnung an die Le Chateliersche Beziehung

$$c_p = 6{,}5 + \alpha T$$

und in Voraussetzung, daß die obigen Regnaultschen Werte für Temperaturen um 100° C gelten, in die lineare Interpolationsformel

$$c_p = 6{,}5 + 0{,}0064\, T$$

kleiden. Daß diese Gleichung mit erheblichen Unsicherheiten behaftet ist, wird von Bodenstein und Geiger ausdrücklich betont und ist nach den neueren theoretischen Anschauungen auch zu erwarten.

Die innere Reibung von Bromdampf bei 98,7° C beträgt in absoluten Einheiten $1{,}869 \cdot 10^{-4}$ oder bezogen auf die innere Reibung von Luft bei der gleichen Temperatur 0,8557 (Rankine[170])).

Einwirkung von Teslaströmen auf Bromdampf scheint nach Kellner[163]) Umwandlung in eine neuartige Modifikation (Polymerisation?) zu bewirken; wenigstens beobachtete er, daß Brom, in Glasgefäßen nach Art von Ozonröhren Teslaschwingungen von 250000 bis 300000 Volt unterworfen, nach einiger Zeit eisblumenartige, schwefelgelbe Kriställchen absetzt. Eine ähnliche Beobachtung Kellners an Chlor wurde allerdings kürzlich widerlegt[164]) und die wahrgenommene Erscheinung auf eine Verunreinigung des Chlors durch Luftsauerstoff zurückgeführt. Wie die Sachlage sich bei Brom verhält, ist noch nicht entschieden, doch darf die Annahme einer tatsächlichen Polymerisation durch stille elektrische Entladung keineswegs von vornherein abgewiesen werden. Eine ältere Beobachtung Vernons[165]), daß bei Einwirkung stiller elektrischer Entladung auf Bromgas keine Volumänderung, also keine Bildung komplexer Molekeln eintritt, läuft dem Kellnerschen Befund allerdings entgegen.

Bei Bestrahlung mit wärmelosen Strahlen vergrößert Brom sein Volumen (Budde[166])). Ob es sich bei dem sogenannten Buddeeffekt um eine teilweise Dissoziation der Brommolekeln (Budde; bestritten von Caldwell[167])), oder um eine Umwandlung der Licht- in Wärmeenergie (Mellor) oder um eine andere Erscheinung handelt, ist noch nicht sichergestellt.

Das Verhältnis der kleinsten Spannungsdifferenzen für Brom und Luft, welche noch eine Funkenentladung hervorrufen, die sogenannte spezifische Festigkeit von Brom, hat F. Ritter[169]) unabhängig von Druck und Schlagweite zu 1,98 gefunden.

Vgl. auch die Versuche von Reichenheim[172]) über die Elektrizitätsleitung in Halogendämpfen. Bei der Glimmentladung im Geißlerschen Rohr (der erforderliche kleine Bromdampfdruck wurde durch weitgehende Abkühlung erreicht) ist das positive Licht ungeschichtet (Kalähne[173])).

Bromdampf ist nach Faraday[171]) diamagnetisch.

Optische Eigenschaften von Bromdampf. Das Absorptionsspektrum wurde von Miller und Daniel[174]), Miller[175]), Rabiquet[176]), Roscoe und Thorpe[177]), Moser[178]), Dale[179a]), Füchtbauer[179b]) und besonders von Hasselberg[180]) untersucht; dieser hat das Spektrum unter genauer Wellenlängenmessung höchst sorgfältig aufgenommen und in großem Maßstabe reproduziert (verkleinert abgedruckt bei Eder und Valenta[181])), so daß durch diese präzise Arbeit wohl alle vorangehenden Bestimmungen überholt erscheinen. Das Spektrum zeigt eine Unzahl feiner Linien. Von der Temperatur

wird die Lage der Absorptionslinien (zwischen — 20° und + 70°) nicht merklich beeinflußt, nur die Intensität der Absorption nimmt mit der Temperatur zu. Über die Absorption im Ultraviolett, die auch von Miller[182] beobachtet wurde, geben Liveing und Dewar[183] an, daß sie vom Sichtbaren bis zur Wellenlänge 3820 (10^{-8} cm) reicht, mit zunehmender Dichte bis 3360 vorrückt, während gleichzeitig von den kürzesten Wellenlängen her Absorption bis 2500 auftritt, so daß dichter Bromdampf Licht nur von etwa 2500 bis 3350 durchläßt. Das dem Hasselbergschen Absorptionsspektrum entsprechende Emissionsspektrum wurde von Eder und Valenta[181] nach vorausgehenden Beobachtungen von Goldstein[184], Ebert[185] und Kalähne[173] identifiziert; bei einem Drucke von etwa 45 mm tritt in Bromröhren beim Durchschlagen des Funkens ein Bandenemissionsspektrum auf, das von den beiden genannten Forschern heliographisch reproduziert wurde, und das sich, insbesondere zwischen 5593 bis 5589, dem Hasselbergschen Bandenabsorptionsspektrum völlig analog erwies, während andere Liniengruppen nur eine teilweise, nicht aber vollkommene Identität der Wellenlängen beider Arten des Bandenspektrums aufweisen. Daß dieses Emissionsspektrum als Umkehrung des Absorptionsspektrums erscheint, fand Puccianti[186] bestätigt. Außer diesem Bandenspektrum kann Bromdampf noch zwei andere Spektren aussenden, ein Linien- und ein kontinuierliches Spektrum, über welche die ersten Beobachtungen von Plücker[187], Hittorf[188] und Salet[189] stammen (vergl. auch de Gramont[190] und Evershed[191]), und die ausführlicher insbesondere von Ciamician[192] in bezug auf den Einfluß von Dichte und Temperatur und von Eder und Valenta[181] untersucht wurden, welch letztere alle früheren Angaben durch sehr genaue Wellenlängenmessungen ergänzten. Sie fanden, daß das Linienspektrum am deutlichsten und schärfsten bei einem Drucke von 8—10 mm hervortritt; daneben erscheint ein kontinuierliches Spektrum, welches namentlich in Violett und zu Anfang des Ultravioletts besonders lichtstark ist. Bei 4300 wird dieses Leuchten des Bromdampfes unter Aussendung eines kontinuierlichen Spektrums deutlich und steigert sich in der Gegend von 3700 so ungemein, daß nur mehr die stärksten Linien des Linienspektrums es übertreffen. Ähnlich dem Joddampf (nach Befunden von Hittorf[193] und Kronen[194]) leuchtet also auch zum Glühen erhitzter Bromdampf analog einem festen Körper, ohne das ausgesandte Licht dem Kirchhoffschen Gesetze entsprechend in bemerkbarer Weise zu absorbieren.

Hinsichtlich des Vergleichs der drei Halogene bemerkt Ciamician[192], daß das Spektrum verdünnten Bromdampfs dem des Chlors um so ähnlicher wird, je verdünnter er ist, während jenes des verdichteten Bromdampfs dem Spektrum des Jods am ehesten vergleichbar erscheint.

Ein Fluoreszenzspektrum konnte Wood[195] ursprünglich an Bromdampf nicht konstatieren, wiewohl Kayser dessen Existenz in Analogie zu Jod für nicht unwahrscheinlich hielt; später zeigte Wood[196a, b], daß Bromdampf allerdings zu fluoreszieren vermag, aber nur bei einer bestimmten sehr kleinen Dichte, bei Drucken jedenfalls unterhalb 0,2 mm; die Fluoreszenz wird durch Beimengung von Gasen sehr geschwächt. Ältere Arbeiten von Stokes[196c] und Lommel[197], die Fluoreszenz wohl bei Jod, nicht aber bei Brom nachzuweisen vermochten, erscheinen überholt. Im Magnetfelde verhält sich das Absorptionsspektrum von Brom wie das des Jods.

Der Brechungsexponent von Bromdampf für Na-Licht bei 0° und 760 mm

Druck ist 1,001132 (Mascart[198a]), Brühl[198b])); die Molekularrefraktion berechnet sich nach der n^2-Formel $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d}\right)$ zu 16,91 (Brühl).

Brom als Mischungsbestandteil.

Brom und Wasser. Brom löst sich in Wasser bei Zimmertemperatur unter Wärmeentwicklung, und zwar beträgt nach Thomsen[199]) die molare Lösungswärme flüssigen Broms (1 Mol Br_2 auf 600 Mole Wasser) 1080 cal, in Übereinstimmung mit Le Chatelier[200]), der die molare Lösungswärme in gesättigter Lösung zu rund 1000 cal angibt. Eine hiervon sehr wesentlich, sogar dem Vorzeichen nach abweichende Bestimmung Pickerings[201]), wonach ein Mol Brom beim Lösen in 2700 Molen Wasser 1508 cal absorbieren würde, die übrigens Pickering selbst zweifelhaft erscheint, ist notwendig falsch, wie auch aus dem Folgenden hervorgeht.

Theoretisch läßt sich nämlich über Vorzeichen und Größe der Lösungswärme auf folgendem Wege ein Anhaltspunkt gewinnen. L. W. Winkler[202, 203]) hat die Löslichkeit des Bromdampfs in Wasser untersucht und gefunden, daß sich dieser, gemäß dem Henry-Daltonschen Gesetze, proportional seinem Drucke löst. In der folgenden Tabelle finden sich in der dritten Spalte die für verschiedene Temperaturen bestimmten Absorptionskoeffizienten β zusammengestellt, das sind die von einem Volumen Wasser bei einem Dampfdrucke von 760 mm gelösten Volumina Bromdampf, bezogen auf 0° C und 760 mm Druck; in der zweiten Spalte sind die Druckgrenzen verzeichnet, innerhalb deren die Absorptionskoeffizienten bestimmt und als konstant befunden wurden.

t^0	Druck mm Hg	Absorptionskoeffizient β	Q Molare Lösungswärme von Bromdampf in Wasser	$-\varrho$	q
0,0	56—13	60,53	+ 8350	7654	+ 700
9,94	59—16	35,22	+ 8120	7569	+ 550
20,64	139—9	20,78	+ 7640	7484	+ 160
30,38	179—12	13,65	+ 7380	7400	— 20
40,31	229—26	9,22	+ 7000	7315	— 310
50,25	274—53	6,50	+ 6500	7230	— 730
60,04	314—46	4,84	+ 5400	7145	— 1750
69,98	154—54	3,82	+ 6170	7060	— 800
80,22	395—74	2,94			

Aus der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Temperatur läßt sich nach der van't Hoffschen Formel, die hier die Beziehung gibt

$$Q = -RT^2 \frac{d \ln \beta}{dT} = -4{,}571\, T^2 \frac{d \log \beta}{dT},$$

die Lösungswärme Q von Bromdampf in Wasser berechnen. Dies ist in der vierten Spalte für die betreffenden Temperaturintervalle geschehen. Aus Q und der molaren Verdampfungswärme (5. Spalte)

$$\varrho = -(48{,}1 - 0{,}053\, t)\, 160 = -(7696 - 8{,}48\, t)$$

(vergl. S. 226) ergibt sich hiernach die molare Lösungswärme q des flüssigen Broms in Wasser zu

$$q = \varrho + Q.$$

Die so berechnete Lösungswärme q findet sich in runden Zahlen in der 6. Spalte verzeichnet. Als Differenzen zweier nicht sehr verschiedener Größen, die selbst wieder mancherlei Ungenauigkeiten unterworfen sind, weisen sie zwar mehrfache Unsicherheiten auf, lassen sich aber nach Vorzeichen und Größenordnung wohl diskutieren. Demgemäß löst sich flüssiges Brom in Wasser bei Zimmertemperatur unter Wärmeentwicklung — auch der numerische Betrag der Wärmetönung steht in Anbetracht der beiderseitigen Fehlermöglichkeiten mit den Bestimmungen von Thomsen und Le Chatelier in genügendem Einklange —, mit wachsender Temperatur nimmt jedoch die Lösungswärme ab und wird bei etwa 40⁰ negativ Dieser Gang läßt sich im Sinne einer mit steigender Temperatur abnehmenden, teilweisen Hydratation gelösten Broms erklären, wie S. 241 näher ausgeführt ist. Hier sei die hieraus erwachsende thermodynamische Folgerung gezogen, daß die Löslichkeit von Brom in Wasser, wie schon Le Chatelier betont, zunächst mit steigender Temperatur abnehmen, wenig unter 40⁰ ihr Minimum erreichen und bei höheren Temperaturen einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzen muß.

Die folgende, von L. W. Winkler herrührende Löslichkeitstabelle von flüssigem Brom in Wasser bestätigt diese Folgerung auf das beste.

Temperatur	100 Gewichtsteile Wasser lösen Gewichtsteile Brom	1 Gewichtsteil Brom löst sich in Gewichtsteilen Wasser	100 Teile Bromwasser enthalten Teile Brom
0,00⁰	4,167	24,00	4,00
10,34	3,740	26,74	3,62
19,96	3,578	27,94	3,46
30,17	3,437	29,10	3,33
40,03	3,446	20,02	3,34
49,85	3,552	23,39	3,41

Der Befund, daß die Absorptionskoeffizienten des Bromdampfes bis hinauf zu den Sättigungskonzentrationen an flüssigem Brom dem Henryschen Gesetze folgen, daß also die letzteren aus den Dampftensionen des flüssigen Broms und den Absorptionskoeffizienten des Bromdampfs berechenbar sind, führte Winkler zu der Annahme, daß eigentlich das dampfförmige und nicht das flüssige Brom wasserlöslich sei; wenn diese Anschauung auch formal zulässig sein mag, mehr als ein Spiel mit Worten wird man in ihr nicht erblicken können. Wohl aber läßt die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes auf eine wenigstens weitgehende Gleichheit des Molekularzustandes des Broms in Dampfform und in wässeriger Lösung schließen; da nun bei den betreffenden Temperaturen dem Bromdampfe wesentlich die Formel Br_2 zukommt (vergl. S. 233), so gilt das gleiche auch für in Wasser gelöstes Brom, und in der Tat fanden Paternò und Nasini[204]) die molekulare Gefrierpunktserniedrigung von wässerigen Bromlösungen, berechnet für Br_2, normal zu 1,84 (bezogen auf 1 Liter). Über die neben dem Hauptanteil Br_2 zu ganz geringem Betrage in wässeriger Lösung vorhandenen anderweitigen Molekelgattungen, die aus der Umsetzung zwischen Brom und Wasser entstehen, und zu deren Nachweis die Genauigkeit der kryoskopischen Messungen nicht mehr ausreicht, wird später zu berichten sein. Daß über eine allfällige Hydratation von Br_2 im Wasser kryoskopische Bestimmungen nichts auszusagen vermögen, ist selbstverständlich und wird von Paternò und Nasini noch besonders hervorgehoben.

Auf anderem Wege, nämlich durch Verfolgung der Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von Brom zwischen Wasser und Luft suchen Hantzsch und Vagt[205]) den Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Existenz von Bromhydraten in wässeriger Bromlösung zu erbringen. Die Angelegenheit scheint vom theoretischen Standpunkte der folgenden Überlegung Raum zu bieten, die, wohl zu gleichem Resultate führend, von der von den genannten Forschern gegebenen Erklärung etwas abweicht. Der von diesen als Kriterium der Hydratation herangezogene Temperaturkoeffizient der Verteilung, der im vorliegenden Falle mit steigender Temperatur stark sinkt, ist, wie bereits S. 239 dargelegt wurde, thermodynamisch verknüpft mit der Lösungswärme von Bromdampf und in weiterer Folge mit der des flüssigen Broms in Wasser. Offenbar wird gerade die letztere Wärmetönung als Mischungswärme zweier Flüssigkeiten zum Kriterium einer etwaigen Reaktion zwischen beiden am geeignetesten sein, und in der Tat können die etwa an der Hand der Winklerschen Zahlen aus den Verteilungskoeffizienten in der letzten Spalte der Tabelle S. 239 errechneten Lösungswärmen q im Sinne einer Hydratation des gelösten Broms ungezwungen erklärt werden. Demnach würde diese bei niedriger Temperatur einen erheblichen Grad erreichen (worauf auch die Existenz festen Bromhydrats hindeutet), derart, daß die sie begleitende exotherme Hydratationswärme die — aller Analogie nach — endotherme Lösungswärme überwiegt, so daß scheinbar eine positive Lösungswärme sich ergibt. Nach thermodynamischen Grundsätzen muß der Betrag der Hydratation mit zunehmender Temperatur abnehmen, der Einfluß der Hydratationswärme demnach zurücktreten, so daß bei höherer Temperatur in steigendem Maße die wahre, negative Lösungswärme zum Vorschein kommen wird. Der Zeichenwechsel in der Wärmetönung erklärt sich mithin, wie es scheint, in plausibler Weise durch Übereinanderlagerung von positiver Hydratations- und negativer Lösungswärme.

In der vierten Spalte der Tabelle S. 240 wurden nach den Winklerschen Zahlen die in 100 Teilen Bromwasser enthaltenen Teile Brom berechnet, um den unmittelbaren Vergleich mit den von Dancer[206]) angegebenen Löslichkeiten zu ermöglichen. Dieser fand

bei den Temperaturen	5°	10°	15°	20°	25°	30°
die Löslichkeiten	3,600	3,327	3,226	3,208	3,167	3,126

Teile Brom in 100 Teilen Bromwasser.

Diese Zahlen stimmen schlecht mit den obenangeführten und sind auch weniger verläßlich; desgleichen auch eine qualitative Angabe von Diltze[207]) (Bromgehalt gesättigter Bromlösung 1:30). Dagegen stehen die von verschiedenen anderen Autoren herrührenden, nachfolgend zusammengestellten Löslichkeitsbestimmungen sowohl untereinander als auch mit den Winklerschen Werten in befriedigendem Einklange. (Vergl. auch Tab. S. 240.)

Temperatur	g Brom in 100 ccm	Mole Br_2 im Liter	Beobachter
0°	4,152	0,2595	Boericke[208])
18,5°	3,558	0,2224	Worley[209])
22°	3,460	0,2162	Wildermann[210])
25°	3,400	0,2125	Jakowkin[211])
25°	3,400	0,2125	Boericke
25°	3,395	0,2122	Mc Lauchlan[212])
26,5°	3,425	0,2141	Worley.

Dieser Gesamtgehalt an Brom von rund 0,21 Mol Br_2 in 1 Liter verteilt sich infolge der Hydrolyse, die Brom in wässeriger Lösung erfährt (Bray[222a]), Bray und Connolly[222b])) (vgl. S. 298), und infolge der Bildung von Polybromiden etwa wie folgt (25° C):

Bromid	0,00037 Mol/l
Tribromid	0,00121 "
Pentabromid	0,00013 "
$[Br_2]$	0,2068 "

Mc Lauchlan[212]) untersuchte die Beeinflussung der Löslichkeit von Brom durch gelöste Salze. Dabei tritt teils eine Löslichkeitserhöhung auf, infolge Verbrauchs von Br_2 durch Reaktion mit dem zugesetzten Salz, teils eine Löslichkeitserniedrigung infolge sogenannter Neutralsalzwirkung, die in ihrem Wesen noch nicht klar erkannt ist, oder infolge von Veränderung des Lösungsmittels durch das zugefügte Salz. Der erstere Einfluß tritt besonders bei Ammoniumsalzen, Halogenverbindungen und Salzen schwacher Säuren hervor. Das durch Hydrolyse der Ammoniumsalze entstandene freie Ammoniak verbraucht Brom und verkleinert so die aktive Masse an Br_2, das durch den Bodenkörper nachgeliefert wird. Der die Löslichkeit erhöhende Einfluß der Halogenionen beruht auf Komplexbildung mit Br_2; diese ist am deutlichsten beim Br'-Ion ausgeprägt, wie weiter unten (S. 256 ff.) näher erörtert werden wird, kommt jedoch auch den anderen Halogenionen zu. Auch Cl'-Ion vermag

25° C.

Salz	g-Äquivalente des Salzes im Liter n	Gramm Brom im Liter l	Relative äquivalente Löslichkeits-erniedrigung $\frac{l_0 - l}{n l_0}$	Beobachter
H_2O	—	33,95 (l_0)	—	Mc Lauchlan
Na_2SO_4	1/1	23,90	—	"
"	1/1	25,07	0,262	Jakowkin
"	1/2	29,20	0,282	"
"	1/4	31,33	0,314	"
"	1/8	32,94	0,250	"
"	1/16	32,26 (?)	0,408	"
K_2SO_4	1/1	24,80	—	Mc Lauchlan
"	1/1	25,14	0,268	Jakowkin
"	1/2	29,44	0,273	"
"	1/4	31,46	0,298	"
"	1/8	32,70	0,306	"
"	1/16	33,10	0,423	"
$(NH_4)_2SO_4$	1/1	77,7	—	Mc Lauchlan
$NaNO_3$	1/1	28,0	—	"
"	1/1	28,80	0,153	Jakowkin
"	1/2	31,35	0,156	"
"	1/4	32,62	0,162	"
"	1/8	33,33	0,157	"
"	1/16	33,74	0,133	"
KNO_3	1/1	28,95	—	Mc Lauchlan
NH_4NO_3	1/1	55,15	—	"
NaCl	1/1	55,90	—	"
KCl	1/1	57,40	—	"
NH_4Cl	1/1	82,2	—	"
$NH_4C_2H_3O_2$	1/1	340,5	—	"
KBr	1/1	88,5 (22° C)	—	Wildermann
H_2SO_4	2/1	29,3 "	—	"

mit Brom Komplexe, vorwiegend $Cl' \cdot Br_2$, zu bilden; so erklärt sich die gegenüber Wasser sehr vermehrte Löslichkeit von Brom in Chloridlösungen (vergl. vorstehende Tabelle) und in Salzsäure, welche im Vergleich zu Wasser mehr als den zehnfachen Betrag an Brom, bis zu 40 g Brom in 100 ccm rauchender Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1,153, aufzunehmen vermag (Berthelot[213]), Jakowkin[214])). Berthelot hat die Löslichkeit von Brom in einer Reihe von Chloriden ermittelt und die Wärmetönung bei Bildung dieser „Superbromide“ oder „Chlorobromide“, in der natürlich Lösungswärme, Komplexbildungswärme usw. inbegriffen ist, gemessen. Sie bilden sich unter — allerdings nicht sehr erheblicher — Wärmeentwicklung. Die besonders große Löslichkeitserhöhung durch Ammoniumacetat ist teilweise auf Bromatbildung zurückzuführen. Auch lagern sich häufig die beiden obengenannten Löslichkeitseinflüsse übereinander, wie die verschiedene Bromlöslichkeit bei Zusatz von KCl und NaCl beweist, da doch diese Salze hinsichtlich der Komplexbildung in gleicher Weise wirken dürften. Die im Vergleich hierzu viel größere Löslichkeitserhöhung durch NH_4Cl ist wohl auf Superposition der NH_3- und Cl'-Ion-Wirkung zurückzuführen.

In der vorstehenden Tabelle finden sich nach Mc Lauchlan[212]), Wildermann[210]) und Jakowkin[214]) die Löslichkeiten von Brom in verschiedenen wässerigen Salzlösungen zusammengestellt.

Der Gesamtdampfdruck über gesättigter wässeriger Bromlösung ist nach Roozeboom[215]):

Dampfdruck und Konzentration gesättigter wässeriger Bromlösung mit Brom als Bodenkörper.

Temperatur t° C	Dampfdruck mm Hg	Teile Brom auf 100 Teile Wasser	
0,0	68	4,22	labil
2,0	76	—	labil
3,0	80	3,95	labil
3,95	83	—	labil
4,95	88	3,74	labil
5,95	92	—	labil
6,2	**93**	**3,66**	
6,95	96	—	
7,95	101	—	
10,0	110	3,44	
12,50	124	—	
15,90	146	—	

Der Vergleich mit den S. 225 angeführten Dampfdrucken zeigt, daß mit Wasser gesättigtes Brom einen höheren Dampfdruck als reines Brom besitzt; die Erniedrigung der Partialspannung des Broms durch die — allerdings nur sehr geringfügige — Löslichkeit von H_2O in Br_2 wird durch den Wasserdampfdruck mehr als kompensiert. Bei 6,2° scheidet sich unter dem dazugehörigen Dampfdrucke von 93 mm aus der gesättigten Bromlösung **Bromhydrat** $Br_2 \cdot 10H_2O$ aus, dessen Eigenschaften von Roozeboom[215]) untersucht wurden. Seine Dichte beträgt 1,49. Bei der genannten Temperatur koexistieren also Brom, Bromhydrat, gesättigte wässerige Bromlösung und Br_2-H_2O-haltiger Dampf, und es schneiden sich in diesem vierfachen

Punkte die vier Grenzkurven der vollständigen heterogenen Gleichgewichte: Brom—Bromlösung—Dampf (vorstehende Tabelle), Bromhydrat—Bromlösung—Dampf (nachstehende Tabelle), Brom—Bromhydrat—Dampf und Brom—Bromhydrat—Bromlösung, von denen aber nur die beiden erstgenannten untersucht sind.

Unterhalb $+6,2^0$ sind an Brom gesättigte Bromlösungen wohl existenzfähig, aber labil, nämlich übersättigt an $Br_2 \cdot 10\,H_2O$; Dampfdruck und Bromkonzentration sind größer als bei der stabilen Bromlösung mit Bromhydrat als Bodenkörper.

Dampfdruck und Konzentration gesättigter wässeriger Bromlösung mit Bromhydrat als Bodenkörper.

Temperatur t⁰ C	Dampfdruck mm Hg	Teile Brom auf 100 Teile Wasser	Beobachter
0,0	—	2,43	Boericke[208])
"	—	2,359	L. W. Winkler[203])
"	—	2,37*)	Roozeboom
0,4	50,5	—	"
2,0	57	—	"
3,0	63,5	3,06	"
4,1	73	—	"
5,0	81	—	"
5,12	—	(3,808)	L. W. Winkler (Die Zahl ist offenbar zu hoch.)
5,5	85	—	Roozeboom
5,9	89,5	—	"
6,0	—	3,62	"
6,2	**93**	**3,66**	"

*) Dichte 1,018.

Oberhalb $+6,2^0$ ist andererseits Bromhydrat nicht existenzfähig, indem die Kristalle oberhalb dieser Temperatur plötzlich in eine Emulsion von Wasser und Brom zerfallen, die sich langsam in zwei Schichten trennt. Beim Quadrupelpunkt ($6,2^0$, 93 mm Druck) weist die an Brom und Bromhydrat gesättigte wässerige Lösung die Zusammensetzung 3,66 Teile Brom auf 100 Teile Wasser oder $10\,H_2O + 0,041\,Br_2$ auf.

Über das Gleichgewicht zwischen Bromhydrat und wässeriger Bromidlösung vgl. S. 259.

Da der Übergang von festem Bromhydrat in Brom und Wasser sich unter Volumvergrößerung vollzieht, so wird der Umwandlungspunkt dieses „kondensierten" Systems, der Schmelzpunkt des Bromhydrats mit steigendem Drucke ansteigen. Die Existenzgrenze des Bromhydrats rückt also bei erhöhtem Druck nach höheren Temperaturen. Wird die Druckwirkung durch komprimierte Gase ausgeführt, so ist überdies die Löslichkeit des Bromdampfs in diesen zu berücksichtigen (vgl. S. 235); bei einem Sauerstoffdruck von 150 Atm. ist nach Villard[156]) Bromhydrat noch bei $+20^0$ beständig. In Luft von Atmosphärendruck zerfällt Bromhydrat bei $6,8^0$ C. In Wasserstoff, der für Brom ein weit geringeres Lösungsvermögen besitzt als Sauerstoff, liegt bei 200 Atm. die Gleichgewichtstemperatur des Bromhydrats bei etwa 9^0 C.

Die untere Beständigkeitsgrenze von Bromhydrat ist bei $-0,3^0$ gelegen; hier zerfällt es in Brom und Eis, so daß bei diesem zweiten Quadrupelpunkt

des Brom-Wasser-Systems koexistieren: festes Bromhydrat, Eis, gesättigte wässerige Bromlösung und Dampf. Von den in diesem singulären Punkte zusammentreffenden vier Gleichgewichten: Bromhydrat—Bromwasser—Dampf, Bromhydrat—Eis—Dampf, Bromhydrat—Eis—Bromwasser und Eis—Bromwasser—Dampf, sind wieder nur die beiden ersten untersucht, d. i. der Dampfdruck des festen Bromhydrats in Gegenwart von Lösung (Tabelle S. 244) und in Gegenwart von Eis (folgende Tabelle). Die letztere Dampfdruckkurve läuft, obwohl stabil, oberhalb der Dampfdruckkurve der bei diesen Temperaturen labilen gesättigten Bromhydratlösungen, die sich infolge der Möglichkeit erheblicher Unterkühlung auch unterhalb —0,3° verfolgen ließ. Die Bedingung für ein derartiges Verhalten des totalen Dampfdrucks hat Ostwald[216]) gelegentlich der Besprechung eines ähnlichen Gleichgewichts erörtert.

Die Partialspannung des Wasserdampfs ist hier offenbar gleich dem Dampfdrucke des Eises bei der betreffenden Temperatur, so daß sich der Partialdruck des Broms über dem Gemisch von festem Hydrat und Eis als Differenz des totalen Dampfdrucks und der bekannten Tension von Eis berechnen läßt.

Temperatur t° C	System: Bromhydrat + Eis (stabil)			System: Bromhydrat + wässerige Lösung (labil)
	Totaldruck	H_2O Partialdruck*)	Br_2 Partialdruck	Totaldruck
	mm Hg			mm Hg
0,0	—	—	—	45
— 0,30	**43**	—	—	**43**
— 1,0	41	—	—	40
— 2,0	39	3,92	35,0	35
— 3,0	—	—	—	31
— 4,0	35	3,34	31,7	27
— 5,0	—	—	—	23,5
— 6,0	31	2,82	28,2	—
— 8,0	28	2,38	25,6	—
— 10,0	25	1,99	23,0	—

*) Nach Findlay, Heterogene Gleichgewichte, S. 15.

Die in diesem vierfachen Punkt bei —0,30° mit Hydrat, Eis und Dampf vom Totaldampfdruck 43 mm koexistierende wässerige Bromlösung hat die Zusammensetzung $10 H_2O + 0{,}025 Br_2$.

Historisch sei bemerkt, daß Bromhydrat bald nach der Entdeckung des Broms von Löwig[217]) dargestellt wurde, der es aus einem Gemenge von Brom und Wasser bei 0° oder beim Einleiten von Bromdampf in ein inwendig mit Wasser befeuchtetes, auf 4 bis 5° gekühltes Rohr in Form schöner, regelmäßiger, hyazinthroter, oktaedrischer Kristalle erhielt; auch seine Zersetzbarkeit und Zersetzungstemperatur (diese allerdings zu hoch) wurde von ihm festgestellt. Die Zusammensetzung wurde von Alexejeff[218]) ermittelt. Einen genauen Einblick in die hier obwaltenden Verhältnisse ermöglichten jedoch erst die ausgezeichneten phasentheoretischen Untersuchungen Roozebooms.

Das spezifische Gewicht wässeriger Bromlösungen verschiedenen Gehalts wurde von Slessor[219]) bestimmt (Temperatur?):

Bromgehalt in 1000 Teilen Wasser	Spez. Gew.
10,72	1,00901
11,68	1,00931
12,05	1,00995
12,31	1,01223
18,74—19,06	1,01491
19,52—20,09	1,01581
20,89—21,55	1,01807
31,02—31,69 (gesättigtes Bromwasser)	1,02367

Der Diffusionskoeffizient D, d. i. die während eines Tages durch den Querschnitt 1 cm^2 wandernde Brommenge bei einem Konzentrationsgefälle 1 auf 1 cm, ist nach Euler[220a]) für 0,1 n wässerige Bromlösung bei 12° 0,8 cm^2/Tag.

Der auf Grund der Einsteinschen[220b]) Formel berechnete Diffusionskoeffizient (v. Wogau[220c])) gibt einen um etwa 30 Proz. niedrigeren Wert (0,55 cm^2/Tag), wobei zu beachten ist, daß die Einsteinsche Formel voraussetzt, daß die Molekeln des Lösungsmittels klein seien gegenüber denen des gelösten Stoffs.

Euler konnte feststellen, daß D für die verschiedenen Halogene in wässeriger Lösung der Wurzel aus ihrem Molekulargewicht umgekehrt proportional ist, so daß

$$D\sqrt{M} = 10,1 \text{ (bei } 12^0).$$

Späterhin wurde von Walden[221]) diese Regel mit einer zweiten kombiniert, wonach das Produkt aus Diffusionskoeffizient des Halogens und innerer Reibung η des Lösungsmittels eine für das betreffende Halogen konstante, von Temperatur und Lösungsmittel unabhängige Größe sei,

$$D_{Br} \cdot \eta = 0,0116 \text{ (im Mittel; Einzelwert für Wasser 0,0103)},$$

die von Chlor über Brom zu Jod abnimmt. In Zusammenhalt mit dem Eulerschen Befunde gibt dies die erweiterte Gesetzmäßigkeit

$$D\eta\sqrt{M} = \text{const.},$$

wo const. für alle Halogene und alle Lösungsmittel denselben Wert hat (im Mittel 0,146; Einzelwert für Wasser 0,130), und auch von der Temperatur unabhängig ist, eine Regel, die sich gut bewährt (vgl. S. 248).

Die elektrische Leitfähigkeit wässeriger Bromlösungen ist wohl allergrößtenteils auf die Hydrolyse des Broms zurückzuführen, wiewohl auch ein verschwindend kleiner Anteil auf die elektrolytische Dissoziation $Br_2 \rightleftarrows Br' + Br^{\cdot}$ (vgl. S. 231, 255) entfallen mag. Sie wurde für verschiedenen Bromgehalt von Bray und Connolly[222a, 222b]) wie folgt gefunden (25° C):

Gesamtbromgehalt Mol Br_2/l	Spez. Leitfähigkeit rez. Ohm
0,0314	$261 \cdot 10^{-6}$
0,0383	291 „
0,0385	287 „
0,0754	398 „
0,1158	503 „
0,1164	506 „

Gesamtbromgehalt Mol Br_2/l		Spez. Leitfähigkeit rez. Ohm
0,1251		$545 \cdot 10^{-6}$
0,1289		549 „
0,2100	(gesättigte Lösung)	727 „

Die Leitfähigkeit ist gut meßbar und hinreichend konstant.

Ältere Mitteilungen von Riche[222c]), de la Rive[131]) und Solly[132]) sind nur mehr von historischem Interesse.

Die Lichtabsorption durch Bromwasser wurde von Gladstone[223a]) untersucht, der das Absorptionsspektrum aufnahm. Über die Extinktionskoeffizienten wässeriger Bromlösungen für verschiedene Teile des Spektrums vgl. Plotnikow[223b]). Die Schnelligkeit der photochemischen Zersetzung ist bei Bromwasser geringer als bei Chlorwasser, größer als bei Jodtinktur (Eder[224])).

Brom und nichtwässerige anorganische Lösungsmittel. Walden[225]) hat Lösungen von Brom in Arsentrichlorid, Sulfurylchlorid und Schwefeldioxyd auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht; die beiden ersteren zeigen keine meßbare Stromleitung, hingegen kommt dem Brom in flüssigem Schwefeldioxyd, in dem es sich mit orangeroter, lichtbeständiger Farbe löst (Sostini[226])), eine merkliche Leitfähigkeit zu, die auf Grund der Tatsache, daß das Äquivalentleitvermögen mit wachsender Verdünnung erheblich zunimmt, und wegen der Durchsichtigkeit der betreffenden Flüssigkeiten unbedingt als elektrolytische angesprochen werden muß. Br_2 zeigt also in derartigen Lösungen ein ähnliches Verhalten wie Elektrolyte, Salze, und es scheint daher in ungezwungener Erklärung dieser Erscheinung eine teilweise Aufspaltung der Brommolekel in entgegengesetzt geladene Bromionen angenommen werden zu müssen. Sieht man von der Möglichkeit der Polyvalenz der gebildeten Ionen ab, so führt diese Anschauung zu der Dissoziationsgleichung



$$Br_2 \rightleftarrows Br^{\cdot} + Br',$$

also zur Annahme von Bromkationen neben Bromanionen, für deren Existenz noch mancherlei andere Gründe sprechen (vgl. S. 255).

Brom, in verflüssigtem Chlorwasserstoff gelöst, erhöht dessen Leitfähigkeit (Steele, Mc Intosh und Archibald[227])). In flüssigem CO_2 ist Brom ein wenig löslich (Büchner[228a])).

Brom und organische Lösungsmittel. Eines der vorzüglichsten Lösungsmittel für Brom — dem Wasser mehr als 90mal überlegen — ist Schwefelkohlenstoff, worin Brom sich mit orangeroter Farbe löst; aus dieser Lösung kristallisiert Brom bei -90^0 in schönen, rotbraunen, feinen Nadeln aus[82, 81]). Die Verteilung von Brom zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff war eines der ersten Beispiele, die zur Aufstellung des Verteilungssatzes durch Berthelot und Jungfleisch[228b]) geführt haben; sie fanden den Verteilungskoeffizienten zu rund 80. Eine Nachprüfung durch Jakowkin[229]) ergab, daß der Verteilungskoeffizient des Broms zwischen den genannten Lösungsmitteln nicht ganz konstant ist, sondern — wie er meinte, infolge der Bildung von Doppelmolekeln in der CS_2-Phase — von rund 78 in ganz verdünnter Lösung bis 92 ansteigt, wenn die Konzentration im Verhältnisse 1 : 15 wächst (25^0 C). Die gleiche Erscheinung ergibt sich auch aus analogen Verteilungsversuchen von W. Herz und Kurzer[230a]).

Sackur[230b]) konnte zeigen, daß hier wie in anderen Fällen diese ungenügende Konstanz auf Rechnung der nicht mehr strengen Gültigkeit der einfachen van 't Hoffschen Gleichung $pv = RT$ in konzentrierter Lösung zu setzen sei, an deren Stelle in Analogie mit der van der Waalsschen Gleichung die korrigierte Zustandsgleichung $p(v - b) = RT$ zu treten habe. Der Verteilungssatz nimmt dann die Form

$$\frac{v_1 - b_1}{v_2 - b_2} = k \text{ oder } v_1 = kv_2 + (b_1 - kb_2) = kv_2 + B$$

an, die in der Tat die Jakowkinschen Resultate ausgezeichnet wiedergibt:

Verteilung von Brom zwischen H_2O und CS_2 bei 25° C.

$k = 78{,}0$; $B = 3{,}0$

v_1 Volumen H_2O auf 1 Mol Br_2	v_2 Volumen CS_2 auf 1 Mol Br_2	$\frac{v_1}{v_2}$	v_1 berechnet nach der Formel: $v_1 = 78{,}0 \cdot v_2 + 3{,}0$
21,3	0,232	91,7	21,1
40,0	0,473	82,4	39,9
60,3	0,738	81,7	60,6
92,1	1,14	80,7	91,9
198	2,49	79,8	197,5
318	4,04	78,4	318

Lösungen von Brom in Schwefelkohlenstoff zeigen im Absorptionsspektrum die Absorptionslinien des Bromdampfs nicht; erhitzt man sie über die kritische Temperatur, so treten die Linien erst oberhalb eines gewissen Gehalts des CS_2-Dampfes an Br_2-Dampf auf, nach Wood[231]) ein Anzeichen, daß ein Dampfgemisch unterhalb dieser Grenzkonzentration eine Art Lösung von Bromdampf in CS_2-Dampf vorstellt.

Die spezifische Wärme der Brom-Schwefelkohlenstofflösung läßt sich additiv aus der der Komponenten berechnen (Marignac[232])). Die Lösung ist ein „Nichtleiter" (Solly[132])).

Der Diffusionskoeffizient D von Brom in Schwefelkohlenstoff ist 3,11 cm²/Tag (16°), in Benzol 1,75 cm²/Tag (12°) (Euler[220a])); die Einsteinsche[220b]) Formel liefert nach v. Wogau[220c]) etwa halb so große Werte, doch sind die S. 246 erwähnten Gültigkeitsbedingungen dieser Formel offenbar hier noch weniger erfüllt als in wässeriger Lösung; wie weit die S. 246 erörterte, von Walden[221]) aufgefundene Regel zutrifft,

$$D\eta\sqrt{M} = \text{const.} = 0{,}146$$

wird durch folgende kleine Tabelle illustriert:

	H_2O	CS_2	C_6H_6	Mittelwert
Innere Reibung η	0,0129 (12°)	0,00378 (16°)	0,00737 (12°)	
D	0,8	3,11	1,75	
$D\eta$	0,0103	0,0118	0,0128	0,0116
$D\eta\sqrt{M}$	0,130	0,149	0,161	0,146

Auch zwischen Bromoform und Wasser und zwischen Chlorkohlenstoff und Wasser (W. Herz und Kurzer[230a])) verteilt sich Brom

derart, daß das Verteilungsverhältnis mit wachsender Konzentration ansteigt (Jakowkin[229]), indem es sich in konzentrierter Lösung dem erweiterten Verteilungssatze, $v_1 = kv_2 + B$ (siehe oben), sehr befriedigend anschmiegt (Sackur[230b]).

Verteilung von Brom zwischen H_2O und $CHBr_3$ bei 25°.

$k = 64,4$; $B = 2,0$

v_1 Volumen H_2O auf 1 Mol Br_2	v_2 Volumen $CHBr_3$ auf 1 Mol Br_2	$\frac{v_1}{v_2}$	v_1 berechnet nach der Formel: $v_1 = 64,4 \cdot v_2 + 2,0$
29,5	0,428	68,9	29,6
41,8	0,604	68,8	41,3
67,7	0,993	68,2	66,0
118	1,775	66,9	120
209,5	3,17	65,8	206
438	6,78	64,85	438

Verteilung von Brom zwischen H_2O und CCl_4 bei 25°.

$k = 27,0$; $B = 2,2$

v_1 Volumen H_2O auf 1 Mol Br_2	v_2 Volumen CCl_4 auf 1 Mol Br_2	$\frac{v_1}{v_2}$	v_1 berechnet nach der Formel: $v_1 = 27,0 \cdot v_2 + 2,2$
11,1	0,294	37,8	11,1
19,8	0,432	34,4	13,9
22,4	0,708	31,5	21,3
28,4	0,929	30,5	27,3
78,0	2,75	28,4	76,3
126,2	4,46	28,4	123
278	10,1	27,3	275
422	15,6	27,0	423
648	23,9	27,0	650

Verteilung von Brom zwischen H_2O (I) und Gemengen (II) aus CCl_4 und CS_2 bei 25° (W. Herz und Kurzer[230a, c]).

75 Vol.-Proz. CCl_4 + 25 Vol.-Proz. CS_2			50 Vol.-Proz. CCl_4 + 50 Vol.-Proz. CS_2			25 Vol.-Proz. CCl_4 + 75 Vol.-Proz. CS_2		
Mole Brom im Liter								
I	II	Verteilungskoeffiz. II/I	I	II	Verteilungskoeffiz. II/I	I	II	Verteilungskoeffiz. II/I
0,00985	0,3567	37,06	0,00784	0,3592	45,82	0,00884	0,5753	65,05
0,01910	0,7304	38,15	0,01487	0,6820	46,85	0,01682	1,0902	64,82
0,02900	1,0833	37,36	0,02206	1,0148	46,01	0,04970	2,6724	65,65
0,03720	1,3922	37,42	0,03065	1,3866	45,24	0,06331	4,1314	65,26
0,04580	1,7230	37,62	0,03688	1,6616	45,05	0,08520	5,5526	65,17
0,06580	2,5637	38,95	0,08086	4,2975	53,15			
0,09940	4,0625	40,88	0,09960	5,5965	56,19			
0,12080	5,4035	44,73						

Die Verteilungskoeffizienten zeigen auch in diesen Lösungsmittelgemischen ein Ansteigen mit steigender Konzentration, das offenbar auf gleiche Ursachen zurückzuführen ist wie vorhin; nur das dritte obiger Gemische bildet eine Ausnahme, deren Grund zunächst nicht ersichtlich ist.

Der Verteilungskoeffizient von Brom zwischen Wasser und Monobrombenzol variiert bei 25° C, wenn die Bromkonzentration in Brombenzol zwischen 0,1 und 0,025-normal gelegen ist, zwischen 78,8 und 74,4, ist also rund 76 (Bugarszky[234]).

Die molaren Lösungswärmen von Brom (Tschelinzew und Konowalowa[223d]) sind in

C_6H_6	$CHCl_3$	CCl_4	C_2H_5Br	$C_2H_4Br_2$	C_6H_5Br	CS_2
+ 753	— 331	— 524	+ 1401	+ 900	+ 632	— 45 cal.

Die Molekulargröße von Brom, in Eisessig gelöst, ist normal, Br_2 (Paternò und Nasini[204]). Über das Brom-Bromwasserstoffgleichgewicht in Eisessig vgl. S. 257.

Über das Absorptionsspektrum und die Extinktionskoeffizienten von Brom in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Chloroform vgl. Plotnikow[223b]) und auch Ruff[223c]). Brom folgt nach Plotnikow in allen bisher untersuchten Lösungsmitteln dem Beerschen Gesetze. Nach Plotnikow[223e]) besitzt das Brom je einen Streifen der photochemischen Absorption im Gelbgrün und im Blauviolett. Das Maximum der Lichtempfindlichkeit liegt nach Versuchen über die Bromanlagerung an Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstofflösung und über die Bromanlagerung an Benzol im blauen Streifen.

Tetrachlorkohlenstofflösungen von Brom zeigen keine meßbare Leitfähigkeit[233]). Ätherlösungen von Brom geben, wohl infolge Bildung von Ätherbromiden (Schützenberger[235])), eine geringe elektrolytische Leitfähigkeit (Solly[132])) von der Größenordnung 10^{-7} (Plotnikow[236])), vgl. S. 251. McIntosh[236a]) beobachtete beim Erstarren von Äther-Brom-Gemischen die Ausscheidung zweier Additionsprodukte, eines Dibromids $(C_2H_5)_2O \cdot Br_2$ vom Erstarrungspunkt — 38° und eines Tribromids $(C_2H_5)_2O \cdot Br_3$ vom Erstarrungspunkt + 23°. Das Eutektikum Äther + Dibromid schmilzt bei — 119,5°, das Eutektikum Tribromid + Brom bei — 20°.

Auch Lösungen von Brom in Nitrobenzol leiten recht gut, aber zeitlich veränderlich (L. Bruner[233])). Wie Bruner und Galecki[237]) später fanden, ist diese Leitfähigkeit der anwesenden Feuchtigkeit zuzuschreiben, indem Lösungen völlig trockenen Broms in völlig trockenem Nitrobenzol nichtleitend sind.

Über das elektromotorische Verhalten von Brom in organischen Lösungsmitteln vgl. S. 262.

Brom als Lösungsmittel. Die Aufnahmefähigkeit flüssigen Broms für Wasser ist gering; Wildermann[210]) gibt für die Löslichkeit von Wasser in Brom 0,4 Mole H_2O in 100 Molen Br_2 an. Über den Dampfdruck des wasserhaltigen Broms siehe S. 243.

Brom wirkt in einzelnen Fällen auf in ihm gelöste Stoffe ($SbBr_3$, $AlBr_3 \cdot 2Br_2 \cdot CS_2$, $AlBr_3 \cdot Br_2 \cdot C_2H_5Br \cdot CS_2$, PBr_5 (Plotnikow[128])) ionisierend, hingegen erwiesen sich Bromlösungen von KBr, $(CH_3)_4NJ$, CBr_3COOH (Walden), $AlBr_3$, S_2Br_2, $AsBr_3$, $SnBr_4$ (Plotnikow) als Nichtleiter. Konzentrierte Lösungen von Phosphorpentabromid in Brom leiten so gut wie konzentrierte wässerige Salzlösungen. Die Ursache der Leitfähigkeit erblickt

Plotnikow in der Bildung komplizierter Verbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, etwa nach dem Schema



$$PBr_5 \cdot nBr = (PBr_n)^{\cdots\cdots} + 5Br',$$

wobei n für Lösungen maximaler Leitfähigkeit in diesem Falle gleich 20 ist. Häufig ist die Leitfähigkeit konzentrierter Lösungen infolge des bestimmenden Einflusses des Mediums, das ist der überschüssigen Komponente, einige tausendmal größer als die verdünnter; dies trifft insbesondere auch für die Mischungen der beiden Komponenten Äther oder eigentlich Ätherbromid (siehe S. 250) und Brom zu, die bei überschüssigem Brom eine Leitfähigkeit ähnlich jener wässeriger Lösungen von der Größenordnung 10^{-2} zeigen; die Zusammensetzung des Gemisches mit maximaler Leitfähigkeit kommt der Formel $(C_5H_5)_2O \cdot Br_7$ sehr nahe (Plotnikow[236]).

Die molare Gefrierpunktserniedrigung für Brom als Lösungsmittel berechnet sich nach der van't Hoffschen Formel aus der Schmelzwärme w und dem Schmelzpunkt T_r zu

$$K = \frac{0{,}02\, T_r^2}{w} = 96{,}93,$$

die molare Siedepunktserhöhung aus der Verdampfungswärme l_σ und dem Siedepunkt T_σ zu

$$E = \frac{0{,}02\, T_\sigma^2}{l_\sigma} = 52{,}0,$$

die letztere in Übereinstimmung mit zwei von Walden[122]) angesetzten Formeln

$$E = \frac{0{,}001115\, T_\sigma^2}{a_\sigma^2}, \text{ bzw. } \frac{0{,}00043\, T_\sigma^2}{a_\sigma^2} \log T_\sigma,$$

wo a_σ^2 die spezifische Kohäsion bei der Siedetemperatur bedeutet (vgl. S. 228). Beide Konstanten fand Beckmann[239]) bestätigt; er stellte auf kryoskopische und ebullioskopische Weise für einige in Brom lösliche Stoffe die nachstehend angeführten Molekulargrößen fest: Al_2Br_6, CBr_4, $SnBr_4$, $SbBr_5$, $AsBr_3$, S_2Br_2, S_2Cl_2, SCl_2[240]); Fe_2Cl_6, Se, Te, Se_2Cl_2, $SeCl_4$ sind in flüssigem Brom unlöslich. NO löst sich in Brom unter Bildung von Verbindungen (Roozeboom[241]); vgl. auch S. 253 und dieses Handbuch III, 3, S. 150).

Chemisches Verhalten des Broms zu anderen Stoffen.

Brom ist als Dampf wie als Flüssigkeit ein sehr reaktionsfähiges Element. Im flüssigen Zustande scheint allerdings die Reaktionsfähigkeit an die Gegenwart von Feuchtigkeit geknüpft zu sein, so daß völlig trockenes Brom nur träge reagiert, eine Erscheinung, die ja bekanntlich durchaus nicht vereinzelt ist. Gautier und Charpy[242]) fanden an nachstehend verzeichneten Metallen, die in Drahtform zur Anwendung kamen, bei Behandlung mit völlig trockenem Brom nur die folgenden Gewichtsabnahmen:

Gewichtsabnahmen in Prozenten.

	bei 15° in 8 Tagen	bei 15° in 4 Monaten	bei 100° in 8 Tagen
Mg	—	—	0,19
Zn	0,289	0,487	0,63
Fe	0,210	0,440	23,27
Cu	0,371	1,740	6,62
Ag	0,003	0,540	—

Metalle werden also von trockenem Brom nur sehr wenig angegriffen, mit Ausnahme von K und Al, welch letzteres mit Brom unter lebhafter Feuererscheinung reagiert, ähnlich wie Na mit Wasser. Hingegen zeigen Mg und Na selbst bei jahrelanger Berührung mit Brom kaum einen Angriff, der sogar auch bei 200° C nicht erheblich ist. Gegenwart von Wasser erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit sehr bedeutend; Zn, Fe, Cu bilden mit Bromwasser Bromide, Mg, Al auch Bromat unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung (vgl. auch Merz und Weith[243b]), Merz und Holzmann[244])). Einiges über die Reaktionsfähigkeit von Brom gegenüber Quecksilber und anderen Metallen sowie auch gegenüber Salzen berichtet Schuyten[245]).

Vom physikalisch-chemischen Standpunkte haben van Name und Edgar[243a]) die Lösungsgeschwindigkeit von Quecksilber in Brom—Bromkaliumlösungen untersucht und deren Zeitgesetz mit dem eines Diffusionsphänomens im Sinne der Nernst-Brunnerschen Theorie in Einklang gefunden. Es erfolgt die Auflösung nach dem Schema einer monomolekularen Reaktion, der Hauptsache nach bedingt durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Br_3'-Ions; nach bekannten Gesetzen wächst sonach die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Rührgeschwindigkeit, und zwar hier etwa ihrer Potenz $^4/_5$ proportional. Hg löst sich unter übereinstimmenden Verhältnissen in Brom etwas schneller als in Jod.

Mit Metalloiden vermag sich Brom vielfach direkt und glatt zu verbinden; über den allgemeinen Charakter dieser Verbindungen siehe den Abschnitt „Brommetalloidverbindungen"; die speziellen Bildungsweisen sind in diesem Handbuche unter den betreffenden Metalloiden zu ersehen; Bromwasserstoff wird weiter unten besprochen; nur das Verhalten von Brom zu Kohle soll hier seinen Platz finden.

Über eine indirekte Einwirkung von Brom auf Kohle berichtet Züblin[246]), wonach ein mit Kohle gefülltes Porzellanrohr beim Durchleiten von Bromdampf bei heller Rotglut unter Mitwirkung des Porzellans CO gibt. — Kohle hat für in Wasser gelöstes Brom ein großes Adsorptionsvermögen, das von der Qualität der Kohle abhängig ist und mit deren Fähigkeit, rasch Sauerstoff aufzunehmen, also zur selbständigen Entzündung zu neigen, parallel gehen soll; 1 g pulverisierte Kohle vermag bis 800 mg Brom aufzunehmen (Habermann[247])). Die Gesetze dieser Adsorption wurden von Freundlich[238]) studiert, der für das System Kohle + wässerige Bromlösung die Gleichung der Adsorptionsisotherme

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}$$

sehr gut bestätigt fand, wie nachfolgende Tabelle zeigt (v ist das Flüssigkeitsvolumen, m die Kohlemenge in Grammen, a die Gesamtmenge des gelösten Stoffs, x die adsorbierte Menge, c die Gleichgewichtskonzentration, α und n nur von der Temperatur und der Art des gelösten Stoffs abhängige Konstanten).

Nur wenige Stoffe (Chlor, einige aromatische Säuren) werden von Kohle stärker adsorbiert als Brom. Ist λ für H_2O als Lösungsmittel gleich 1, so wird es für konz. H_2SO_4 0,54, für Äther 0,195.

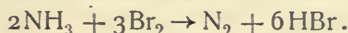
Die Hydrolyse des Broms soll durch Kohle, offenbar infolge Konzentrationserhöhung an ihrer Oberfläche, beschleunigt werden, doch ist diese Beobachtung noch nicht feststehend (Freundlich).

$\alpha = 20{,}5,\ \frac{1}{n} = 0{,}709,\ t = 0^0\ C$

m g Kohle	v ccm	$\frac{a}{v}\left(\frac{\text{Mole}}{\text{Liter}}\right)$	$c\left(\frac{\text{Mole}}{\text{Liter}}\right)$	λ (beob.) Mittelwert	λ (ber.)
0,288	100,2	0,01150	0,00259	518	513
0,334 0,967	100,2	0,02092	0,00669 0,00092	334	330
0,268 0,310	50,08	0,02191	0,00445 0,00282	315	318
0,300 0,300	100,2	0,05015	0,02975 0,02965	176	176
0,465 0,801	50,08 100,2	0,06755	0,01708 0,02054	149	141
0,665 1,557	50,08	0,17205	0,0789 0,0215	62,8	71,6

Das Verhalten des Broms zu Verbindungen ergibt sich einerseits aus den allgemeinen Eigenschaften des Broms, andererseits aus den Eigenschaften der betreffenden Verbindung. Bemerkt sei, daß Bromreaktionen durch Licht häufig beschleunigt werden (z. B. $Br_2 + H_2O$, Eder[224]), Berthelot[248])), wobei die Rolle, welche das Licht spielt, im einzelnen noch nicht feststeht. Über $Br_2 + H_2O$ bei Gegenwart von NaCl vgl. Blau[249]).

Mit NH_3 in wässeriger Lösung und auch — infolge ihrer Hydrolyse — mit Ammoniumsalzen reagiert Brom nach der Gleichung



$$2NH_3 + 3Br_2 \rightarrow N_2 + 6HBr.$$

Die Geschwindigkeit, mit welcher Brom aus Ammoniumsalzen Stickstoff entbindet, geht dem Grade ihrer Hydrolyse, also der Schwäche der Säure des Ammoniumsalzes deutlich parallel. So ordnen sich die Säuren nach Raich[250]), gemessen nach den Zeiten gleicher Bromausscheidung, nach der Reihenfolge: HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3AsO_4, $CH_2ClCOOH$, $C_4H_6O_6$, $C_2H_4O_2$.

Die Untersuchung der Produkte NOBr, $NOBr_2$ und $NOBr_3$, die beim Einleiten von NO in Brom entstehen, bildet den Gegenstand zahlreicher Arbeiten[241, 251, 252, 253]) (vgl. dieses Handbuch III, 3, S. 150).

Sehr reaktionsfähig ist das System $Br_2 + H_2S$. Selbst festes Brom wirkt auf flüssigen H_2S unter Bildung von Bromschwefel ein (Antony und Magri[254])). H_2S-Gas bildet mit trockenem flüssigem Brom Bromwasserstoff neben Bromschwefel, der nur sehr allmählich zersetzt wird, mit Bromwasser Bromwasserstoff neben Schwefel und etwas Bromschwefel, eine Reaktion, die zur HBr-Erzeugung dienen kann (vgl. S. 288)[255, 256]).

CO und Brom geben unter direkter Vereinigung im Sonnenlicht ein dem Phosgen entsprechendes Kohlenoxybromid $COBr_2$, das mit KOH HBr liefert (entdeckt von Schiel[257])).

Trockener gelöschter Kalk adsorbiert Brom aus CCl_4-Lösung; das sog. „Brombleichpulver" scheint eine derartige Adsorptionsverbindung zu sein (Wilks[258a])).

Interessant und im Hinblick auf die Verwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel für Brom wichtig ist der Befund von Hall und Urech[258b]), wonach entgegen Kolbe[259]) und Bolas und Groves[109]) Brom und Schwefelkohlenstoff unter Ausschluß von Wasser schon bei gewöhnlicher

Temperatur weitgehend aufeinander einzuwirken vermögen unter Bildung einer wohlkristallisierbaren Verbindung der Zusammensetzung $C_2S_3Br_6$ (Carbotrithiohexabromid), die in Wasser nicht, in Äther und Alkohol nur bei deren Siedetemperaturen etwas löslich ist.

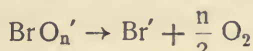
Das in weitestem Umfange, insbesondere präparativ und kinetisch, untersuchte Verhalten des Broms zu organischen Stoffen muß in diesem Handbuche übergangen werden.

Stellung des Broms im periodischen System der Elemente. Die Stellung des Broms in der siebenten Vertikal- und vierten Horizontalreihe des periodischen Systems, innerhalb der Halogene in der Reihenfolge zwischen Chlor und Jod, charakterisiert in vielfacher Hinsicht sein chemisches Verhalten. Gemäß dieser Stellung kommen dem Brom nach der Abeggschen[260]) Nomenklatur sieben positive Kontravalenzen und eine negative Normalvalenz zu, die sich je nach der Natur des Partners betätigen. Die negative Normalvalenz ist in ihrer Einzähligkeit sehr stark, und zwar entsprechend der Reihenfolge der Atomgewichte wohl schwächer als die des Chlors, aber stärker als die des Jods; sie kommt insbesondere gegenüber den Metallen und dem negativen Elektron zum deutlichsten Ausdruck, wobei Salze oder das Bromion Br' gebildet werden, dessen Elektroaffinität zwischen der des Chlors und Jods liegt. Mehr Mannigfaltigkeit ist infolge ihrer Mehrzähligkeit bei der Betätigung der positiven Valenzen möglich, die wohl mit ihrer hohen Maximalzahl sieben eine gewisse Neigung verraten, einzelne Valenzstellen latent zu belassen, die aber, wiederum gemäß der Reihenfolge der Atomgewichte, bei Brom in höherer Zahl zur Entfaltung kommen können als bei Chlor, in niedrigerer Zahl als bei Jod. Dies trifft in der Tat z. B. gegenüber Fluor zu, wo die Abeggsche Voraussage des Trifluorids als höchster existierender Bromfluorverbindung (entsprechend der Reihenfolge ClF_0, BrF_3, JF_5) sich bemerkenswerterweise experimentell vollauf bestätigte, trifft aber nicht mehr ganz gegenüber Sauerstoff zu, indem die sonst (in auf- oder absteigender Richtung) kontinuierliche Aufeinanderfolge der drei Halogene hier insofern durchbrochen ist, als die Maximalzahl 7 bei Bindung von Sauerstoff wohl bei Chlor und Jod, nicht aber bei Brom erreicht wird. Denn das höchste Oxyd Br_2O_7, in welchem alle (positiven) Kontravalenzen abgesättigt wären gegen die (negativen) Normalvalenzen des Sauerstoffs, der gegenüber dem Brom negativ erscheinen muß, ist weder als Anhydrid noch in Hydratform, als Säure, noch in Salzen (Perbromaten) bekannt.

Auch die denkbaren niedrigeren Oxyde Br_2O_5, Br_2O_3 und Br_2O, in denen also einzelne Kontravalenzen des Broms unbeschäftigt wären, sind als solche nicht existenzfähig, vielleicht infolge des geringen polaren Gegensatzes zwischen Br und O. Wohl aber können die Verbindungen BrO_3H und $BrOH$ als die Hydrate des Pentoxyds und des Monoxyds von Br_2 aufgefaßt werden. Dementsprechend kann man sich vorstellen, daß in den Ionen dieser Säuren BrO_3' und BrO' die negativen Valenzen der Sauerstoffatome bis auf eine durch positive Valenzen der Bromatome abgesättigt sind, daß also im Bromat-Ion das Brom fünf, im Hypobromit-Ion eine positive Valenz betätigt.

Die ursprüngliche[261]) Auffassung dieser Komplexionen, die in dem Sauerstoff den Neutralteil und im Bromion das Einzelion erblickte, die also $Br' \cdot O_3$ und $Br' \cdot O$ formulierte, wurde späterhin aus mehrfachen Gründen

verlassen und durch die oben angeführte ersetzt, scheint jedoch speziell im Hinblick auf die energetische Betrachtung der Reaktion



$$BrO_n' \rightarrow Br' + \frac{n}{2} O_2$$

immerhin einzelne formale Vorteile für sich zu haben, wie weiter unten erläutert werden soll.

Der unter Umständen positive Charakter des Broms tritt außer in seiner Verbindungsfähigkeit mit negativen Elementen auch in jenen Anzeichen hervor, die auf die Ladung mit positiven Elektronen, also auf die Existenz von Bromkationen, wie $Br^{\cdot}$, $Br^{\cdots}$, schließen lassen.

Diese Anzeichen liegen vornehmlich nach drei verschiedenen Richtungen: erstens in der elektrischen Leitfähigkeit (Walden[262]), die freies Brom (vgl. S. 231) für sich und in gewissen Lösungsmitteln (S. 247) zeigt, und die bei ihrem positiven Temperaturkoeffizienten und der Zunahme der Äquivalentfähigkeit mit wachsender Verdünnung (insbesondere bei tiefer Temperatur) deutlich elektrolytischen Charakter aufweist; zweitens in der Kinetik gewisser Reaktionen, die auf einen Mechanismus deutet, der ungezwungen über positive Bromionen führt (Skrabal[263]) (vgl. weiter unten; hierher gehört wohl auch die Reaktion zwischen Brom und organischen Säuren in wässeriger Lösung [Ramberg[264]] und die Bromierung des Benzols [L. Bruner[265]], deren Geschwindigkeitsgesetze sich unter Annahme der Spaltung von Brommolekeln in Bromatome [Bromionen?] einfach deuten lassen —); drittens in valenztheoretischen Betrachtungen, die bei der Mittelstellung des Broms zwischen dem stark negativen Chlor und dem unter Umständen schon deutlich positiven Jod auf die Existenzmöglichkeit von Bromkationen unter günstigen Bedingungen hinweisen. Hiernach käme in erster Reihe das einwertige Kation $Br^{\cdot}$ in Betracht, das durch Dissoziation von Br_2 nach



$$Br_2 \rightleftarrows Br^{\cdot} + Br'$$

entstünde, dann aber wohl auch das dreiwertige $Br^{\cdots}$, das z. B. durch spurenweise Dissoziation von



$$BrF_3 \rightleftarrows Br^{\cdots} + 3F'$$

entstanden gedacht werden kann.

Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die von Chlor zu Jod abnehmende Negativität und zunehmende Positivität für die Mittelstellung von Brom und seinen Verbindungen zwischen den beiden anderen Halogenen bestimmend ist; die zweiatomige Brommolekel, deren Zusammenhalt gleich wie bei Chlor und Jod durch polare Affinitäten bedingt sein dürfte und deren Zweiatomigkeit mit dem Überwiegen der einzähligen Normalvalenz über die siebenzählige Kontravalenz gut zusammenstimmt (Abegg), dissoziiert infolge der Lockerung dieses Zusammenhaltes bei hoher Temperatur weitgehender als Chlor und weniger als Jod, ein Beweis für die Abnahme der Atomaffinität mit steigendem Atomgewicht (Abegg). Es nimmt nicht wunder, daß es hier die weit stärkere negative (Normal-)Valenz ist, welche die Reihenfolge bestimmt. Dieselbe Reihenfolge der Affinitäten finden wir in den Wasserstoffverbindungen der Halogene wieder, und ebenso in allen Haloidsalzen und Halogenionen, in denen stets das höhere Halogen durch das niedere verdrängt wird. Die umgekehrte Folge wird sich dagegen dort ergeben, wo die positive Valenz die entscheidende Rolle spielt. So wird wenigstens andeutungsweise in den Oxysäuren das niedrigere Halogen durch das höhere verdrängt, und die

Neigung zur Komplexbildung, die an das Auftreten unvollständig gesättigter Valenzen (hier der Kontravalenzen) gebunden ist, nimmt mit wachsender Neigung der Halogene, ihre Kontravalenzen zu betätigen, also vom Chlor zu Jod zu (Abegg).

Bromion, Br'.

Das Bromion ist farblos, wie aus der Farblosigkeit der Lösungen der Bromide mit ungefärbten Kationen geschlossen werden kann.

Br'-Ion gehört zu den starken Ionen, was in der weitgehenden Dissoziation der typischen binären Bromide zum Ausdruck kommt. Die Elektroaffinität des Broms, also seine Tendenz, Bromion zu bilden, findet ihren quantitativen Ausdruck in dem elektrolytischen Normalpotential ${}_0\varepsilon_h$, das gemäß der Nernstschen Formel mit dem gemessenen Potential ε_h des Vorganges



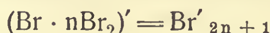
$$Br_2 \rightleftarrows 2Br' + 2\oplus$$

in der Beziehung steht

$$\varepsilon_h = {}_0\varepsilon_h + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Br_2]}{[Br']^2}.$$

Die Potentiale sind hier wie im folgenden durchweg auf die Normalwasserstoffelektrode als Nullpunkt bezogen. Die Berechnung von ${}_0\varepsilon_h$ aus ε_h setzt die Kenntnis der Brom- und Bromionkonzentration, damit aber auch die Kenntnis jener Verbindungen voraus, welche Bromion mit Brom einzugehen befähigt ist.

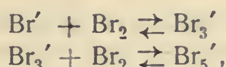
Bromion vermag durch Addition von Brommolekeln eine Anzahl komplexer Polybromionen zu bilden, deren allgemeiner Typus



$$(Br \cdot nBr_2)' = Br'_{2n+1}$$

ist. Neben dem einfachsten Komplexion Br_3' scheint die Existenz auch der höheren Komplexe Br_5', Br_7' bewiesen zu sein (Wildermann[210]), Jakowkin[214]), Roloff[266]), Boericke[208]), Bell und Buckley[273c]); vgl. auch Berthelot[267]) und des weiteren Kenneth Tinkler[268])). Für Br_3' spricht, abgesehen von der sich aufdrängenden Analogie zu der entsprechenden Jodverbindung und den Folgerungen aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (s. weiter unten), auch die Existenz der festen Salze NH_4Br_3 (Roozeboom[269])), KBr_3 (Berthelot[270])) und insbesondere $CsBr_3$; für Br_5' die Darstellbarkeit von festem $CsBr_5$, Bromide, die von Wells, Penfield und Wheeler[271]) rein gewonnen werden konnten; auch treten uns derartige Bromanlagerungen bis zu $3Br_2$, also bis zur Bildung von Br_7' z. B. in den bromwasserstoffsauren Salzen substituierter Acetanilide (Wheeler[272a])) entgegen. Über Bromanlagerung an die Bromide der Erdalkalimetalle, die also zu Tetrabromverbindungen von dem Schema $Me^{II}Br_4$ führen, vgl. u. a. J. Meyer[272b]). Die Existenz von Komplexionen der Zusammensetzung Br_{2n}', also Br_2', Br_4', Br_6' (Roloff[266])) ist bisher noch nicht sichergestellt.

Das Verhältnis [Mole gebundenes Brom] : [Mole Bromid] in Brombromkalium- und Brombromwasserstofflösungen ergibt nach Wildermann[210]), Boericke[208]) und Worley[209]) im allgemeinen Werte zwischen 1 und 2; unter der Annahme, daß von den höheren Polybromionen wesentlich nur Br_5' zu berücksichtigen ist, folgt hieraus das gleichzeitige Vorhandensein von Bromid, Tribromid und Pentabromid, gemäß den simultanen Gleichgewichten



$$Br' + Br_2 \rightleftarrows Br_3'$$
$$Br_3' + Br_2 \rightleftarrows Br_5',$$

für welche das Massenwirkungsgesetz die Beziehungen

$$[Br'] \cdot [Br_2] / [Br_3'] = K_1,$$
$$[Br_3'] \cdot [Br_2] / [Br_5'] = K_2$$

fordert. In gesättigten Lösungen von NaBr beträgt das Molenverhältnis Brom zu Bromid 2,5 (Bell und Buckley[273c]), was auf merkliche Gegenwart noch höherer Komplexe als Pentabromid schließen läßt. Die numerische Auswertung der Komplexkonstanten ist bisher nur für K_1 erfolgt, und zwar unter der gewiß zulässigen Annahme, daß bei Gegenwart von wenig Brom die Bildung von Pentabromid praktisch vernachlässigt werden kann, also nur das erstere Gleichgewicht in Betracht kommt. Auf diesem Wege fand Jakowkin[214]), indem er den Gehalt an freiem Brom durch Verteilungsversuche ermittelte, im Mittel aus mehrfachen Bestimmungen für die Temperatur von 25°

$$K_1 = 0{,}063$$

und Roloff[266a]) in ähnlicher Weise für 32,6°

$$K_1 = 0{,}0505,$$

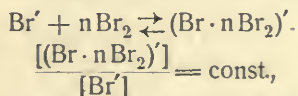
in sehr guter Übereinstimmung mit Joseph und Jinendradasa[273a]), die aus der Färbung von Bromlösungen auf die Konstante $K_1 = 0{,}05$ schlossen. Die nicht ganz genaue Konstanz der K-Werte ist in allen diesen Fällen auf geringfügige Bildung höherer Polybromionen zurückzuführen.

(In wässerigen Essigsäurelösungen hat die Konstante $[HBr][Br_2]/[HBr_3]$ einen niedrigeren Wert und sinkt für Eisessig auf etwa 0,005 bei 15° C; Jones[266b]).)

Die Konstante K_2 sollte sich, sofern höhere Bromionkomplexe als Br_5' in erheblichem Grade nicht vorhanden sind, aus den Zahlen Boerickes[208]) für die Sättigungskonzentrationen von Brom in KBr-Lösungen verschiedenen Gehalts (vgl. S. 259) im Verein mit den von ihm gemessenen Brompotentialen berechnen lassen, indes führt die Rechnung nicht zur erwarteten Konstanz des Ausdrucks

$$[Br_3'][Br_2] / [Br_5'].$$

Für derartige an Brom gesättigte Lösungen verlangt das Massenwirkungsgesetz Proportionalität zwischen gebundenem Brom und Bromid, und zwar unabhängig von der speziellen Beschaffenheit der Polybromionen, deren Zusammensetzung also auf diesem Wege allein nicht zu finden ist. Denn sofern $[Br_2]$ konstant bleibt, ist gemäß dem Gleichgewicht



$$Br' + n\,Br_2 \rightleftarrows (Br \cdot n\,Br_2)'.$$
$$\frac{[(Br \cdot n\,Br_2)']}{[Br']} = \text{const.},$$

und weiterhin, da, wie sich leicht ergibt, der Zähler dem gebundenen Brom, der Nenner dem ursprünglichen Bromid proportional ist, auch

$$\frac{\text{gebundenes Brom}}{\text{Bromid}} = \text{const.}$$

Diese Beziehung wurde von Worley[209]) geprüft; er fand bei 26,5°:

Löslichkeit von Brom in Bromkaliumlösungen.

Mole Bromid in 1 l	Bromlöslichkeit Mole Br_2 in 1 l Mittelwert	Mole gebundenes Brom in 1 l = Bromlöslichkeit in Bromid minus Löslichkeit in Wasser	$\frac{\text{Gebundenes Brom}}{\text{Bromid}}$
0,00	0,2141	—	—
0,01	0,2245	0,0104	1,04
0,02	0,2336	0,0195	0,97
0,03	0,2462	0,0321	1,07
0,04	0,2550	0,0409	1,02
0,05	0,2650	0,0509	1,02
0,06	0,2765	0,0624	1,04
0,07	0,2818	0,0677	0,96
0,08	0,2960	0,0819	1,02
0,09	0,2990	0,0849	0,94
0,10	0,3244	0,1103	1,10
0,20	0,4296	0,2155	1,08
0,30	0,5293	0,3252	1,08
0,40	0,6352	0,4211	1,05
0,50	0,7365	0,5224	1,04
0,60	0,8358	0,6217	1,04
0,70	0,9598	0,7457	1,06
0,80	1,0514	0,8373	1,05
0,90	1,1674	0,9533	1,06

Die Konstanz ist eine über Erwarten gute, denn die Bedingung: $[Br_2]$ = Bromlöslichkeit in H_2O = const. trifft unter obigen Versuchsverhältnissen nicht mehr streng zu, indem nach allgemeinen Grundsätzen die Löslichkeit durch Salzzusatz herabgedrückt wird (vgl. auch S. 242). Diese Löslichkeitserniedrigung durch gelöste Salze, die sich hier über die bei weitem überwiegende Löslichkeitsvermehrung durch Komplexbildung überlagert, beträgt nach Boericke[208]), in Übertragung anderweitiger Bestimmungen (Knapp[273b])) auf Brom:

Mole Bromid in 1 l	„Reine" Löslichkeit $[Br_2]$ in Prozenten*) der Wasserlöslichkeit
—	100
0,033	99,2
0,10	97,8
0,20	95,5
0,33	92,8
0,50	80,6
1,00	80,3
3,00	62

*) Annähernd unabhängig von der Temperatur.

Daß die infolge dieses Umstandes notwendige Abnahme des Proportionalitätsfaktors mit zunehmendem Bromidgehalt in obigen Versuchen Worleys nicht zum Ausdruck kommt, der Quotient bei tieferer Temperatur (18,5° C) sogar einen steigenden Gang aufweist, bedarf noch der Aufklärung. Die Argumente Worleys, der diesen Gang auf Bildung höherer Komplexe zurückfhürt, dürften nicht zutreffend sein; denn die in Rede stehende Gesetzmäßigkeit gilt ja eben unabhängig von der speziellen Beschaffenheit der Polybromionen. Deutlicher noch wird dieser Gang aus den bereits erwähnten Versuchen von Bell und Buckley[273c]) über die Löslichkeit von Brom in

wässerigen NaBr-Lösungen, sowie aus Versuchen Boerickes[208]) ersichtlich, welch letztere in folgender Tabelle unter Berücksichtigung der Löslichkeitserniedrigung berechnet sind.

Löslichkeit von Brom in Bromidlösungen.

Mole Bromid in 1 l	25°				0°			
	Bromlöslichkeit Mole Br_2 in 1 l	$[Br_2]$	Gebundenes Brom Mole Br_2 in 1 l	Gebundenes Brom / Bromid	Bromlöslichkeit Mole Br_2 in 1 l	$[Br_2]$	Gebundenes Brom Mole Br_2 in 1 l	Gebundenes Brom / Bromid
KBr 3,00	3,955	0,1328	3,8222	1,27	4,606	0,1609	4,445	1,48
1,00	1,354	0,1705	1,183	1,18	1,520	0,2074	1,313	1,31
0,50	0,744	0,190	0,554	1,11	0,8666	0,2325	0,634	1,27
0,33	0,5[illegible]4	0,197	0,367	1,11	0,6510	0,2408	0,410	1,24
0,20	0,421	0,203	0,218	1,09	0,4945	0,2478	0,2467	1,23
0,10	0,3085	0,209	0,0995	0,995	0,3770	0,2538	0,1232	1,23
0,033	0,2500	0,2108	0,0392	(1,19)	0,2935	0,2574	0,0361	1,09
HBr 1,00	1,4975				1,6900			
0,10	0,324				0,377			

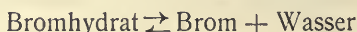
Im Existenzbereich des Bromhydrats, also bei tiefen Temperaturen, ist ebenso wie in reinem Wasser (vgl. S. 244) auch bei Gegenwart von Bromionen die Löslichkeit des Broms eine verschiedene, je nachdem Bromhydrat oder flüssiges Brom Bodenkörper ist. Soweit das Hydrat den stabilen Zustand vorstellt, muß nach bekannten Prinzipien der Bromgehalt in mit Bromhydrat im Gleichgewicht befindlichen Lösungen geringer sein, als bei flüssigem Brom als Bodenkörper; dies fand Boericke bestätigt, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, die eine Zusammenstellung der Brom- und Bromhydratlöslichkeiten für 0° bei verschiedenen Bromidkonzentrationen gibt.

Löslichkeit von Brom und Bromhydrat in Bromkaliumlösungen bei 0°.

Mole KBr in 1 l	Bodenkörper: flüssiges Brom (Mole Br_2 in 1 l)	Bodenkörper: Bromhydrat (Mole Br_2 in 1 l)	Differenz der Löslichkeiten
3,033	4,606	—	—
2,17	3,200	3,200	0,00
1,82	2,650	2,645	0,005
1,725	2,515	2,475	0,040
1,00	1,520	1,360	0,160
0,501	0,8666	0,700	0,1666
0,330	0,6510	—	—
0,199	0,4945	0,3575	0,137
0,100	0,3770	0,250	0,127
0,033	0,2935	—	—

Die Löslichkeitsdifferenz erreicht für etwa 0,5 n KBr (0° C) ein Maximum. Da ferner Bromhydrat nur so lange unter einer wässerigen Lösung bestehen

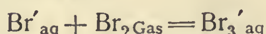
kann, als der Dampfdruck des Hydratwassers kleiner ist als der Wasserdampfdruck der Lösung, letzterer aber bei konstanter Temperatur nach dem Raoultschen Dampfdruckgesetz mit zunehmendem Bromidgehalt abnimmt und schließlich unter den Dampfdruck des Bromhydrats hinabgehen wird, so wird sich bei gegebener Temperatur der Übergang



$$\text{Bromhydrat} \rightleftarrows \text{Brom} + \text{Wasser}$$

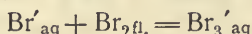
dann vollziehen, sobald der Wasserdampfdruck beiderseits gleich geworden ist. Zusatz von Bromid erniedrigt also die Übergangstemperatur; sie sinkt auf 0° C hinab, wenn der KBr-Gehalt 1,83 n wird (Boericke[208]). Phasentheoretisch gesprochen, bringt die Gegenwart von KBr eine Komponente und daher eine Freiheit mehr in das System, und aus dem Übergangspunkt wird eine Kurve vollständigen heterogenen Gleichgewichtes. Daß unter den Umwandlungsbedingungen die beiden Bromlöslichkeiten zusammenfallen, ist thermodynamisch notwendig und wurde von Boericke noch besonders erwiesen.

Die Wärmetönung der Reaktion



$$Br'_{aq} + Br_{2\,Gas} = Br_3{}'_{aq}$$

kann nach Berthelot[267,270]) zu etwa + 11500 cal, die der Reaktion



$$Br'_{aq} + Br_{2\,fl.} = Br_3{}'_{aq}$$

zu etwa + 3500 cal angegeben werden. Doch dürften diese Zahlen nur nach Vorzeichen und Größenordnung zutreffen, da nach den betreffenden Berthelotschen Bestimmungen die angegebene Reaktion nicht rein zutage tritt; dies ist auch aus der mit der latenten Verdampfungswärme von Brom nicht ganz übereinstimmenden Differenz beider Werte ersichtlich.

Über das Absorptionsspektrum von Br_3'-Ion vgl. Tinkler[268]). Daß sich auch in nicht wässerigen und nicht reinwässerigen Lösungen aus Brom und Br′ bis zu einem gewissen Betrage das Komplexion Br_3' bilden wird, ist von vornherein wahrscheinlich; Bugarszky[274]) konnte dies aus kinetischen Untersuchungen im speziellen für (wässerigen) Äthylalkohol nachweisen (vgl. auch Bugarszky[275]) und Bognar[276])).

Das Bestreben des Br′-Ions zur Anlagerung an einen neutralen Bestandteil bleibt indes auf das Komplexion $Br' \cdot Br_2$ und die analogen Polybromionen nicht beschränkt. Abgesehen von der Sauerstoffanlagerung, die zu den Bromionoxyden führt, die ihrer besonderen Wichtigkeit halber in einem besonderen Abschnitt besprochen werden, und den Jodbromionen, die im Kapitel „Jod" dieses Handbuches erwähnt sind, vermag Br′-Ion, gleich den beiden anderen Halogenen, mannigfache andere Komplexe zu bilden, von denen insbesondere die Addition von SO_2 an Br′-Ion durch Fox[277]) des näheren untersucht wurde. Die Löslichkeitserhöhung, welche SO_2 in wässerigen Bromidlösungen erfährt, ist zumindest teilweise auf das Entstehen des Komplexions $Br' \cdot SO_2$ zurückzuführen, wie sowohl auf physikalisch-chemischem Wege durch Leitfähigkeitsmessungen und durch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktion $Br' + SO_2 \rightleftarrows Br' \cdot SO_2$, als auch auf präparativem Wege durch Herstellung der betreffenden Alkaliverbindung $KBr(SO_2)$ nachgewiesen werden konnte. Die Partialspannung von SO_2 über der festen Doppelverbindung folgt den Gesetzen des vollständigen heterogenen Gleichgewichts; in Lösung ist sie der Bromidkonzentration nahe proportional.

Die Kenntnis des Br_2-Br'-Gleichgewichts ermöglicht eine genaue Bestimmung des elektrolytischen Normalpotentials ${}_0\varepsilon_h$ des Broms, die von Boericke[208]) und von Luther und Sammet[278]) durchgeführt wurde. Ist a die Gesamtkonzentration des Bromids, b die von titrierbarem Brom, γ der Dissoziationsgrad des Bromids, so berechnet sich aus dem auf die Normalwasserstoffelektrode bezogenen Potentiale ε_h für 25^0

$${}_0\varepsilon_h = \varepsilon_h - 0{,}0295 \log \frac{x}{[(a-b+x)\gamma]^2},$$

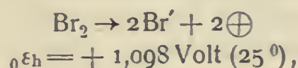
wo x die aus dem Gleichgewicht $Br' + Br_2 \rightleftarrows Br_3'$ berechenbare Konzentration des freien Broms $[Br_2]$ bedeutet. Es ist nämlich das gebundene Brom (= Tribromid) = b — x, das Bromid = a — (b — x), daher:

$$\frac{(a-b+x)\,x}{b-x} = K_1{*}) = 0{,}063,$$

(vgl. S. 257):

$$x = [Br_2] = -\frac{a-b+K_1}{2} \pm \sqrt{K_1 b + \left(\frac{a-b+K_1}{2}\right)^2}.$$

Auf diese Weise fand Boericke im Mittel aus vielfachen Bestimmungen für



$$Br_2 \rightarrow 2Br' + 2\oplus$$

$${}_0\varepsilon_h = +\ 1{,}098 \text{ Volt } (25^0),$$

und Sammet fast übereinstimmend

$${}_0\varepsilon_h = +\ 1{,}096 \text{ Volt } (25^0).$$

Die Unsicherheiten der Rechnung (Gleichgewichtskonstante, Dissoziationsgrad, Flüssigkeitspotentiale) sind nicht erheblich, so daß jedenfalls der abgerundete Wert

$${}_0\varepsilon_h = +\ \mathbf{1{,}10} \text{ Volt } (25^0)$$

mit großer Sicherheit als das Normalpotential von Brom, bezogen auf die Konzentration von 1 Mol Br_2 in 1 l Lösung, angesehen werden kann. Daneben interessiert aber noch, besonders im Vergleich mit den anderen Halogenen, das ebenfalls als „Normalpotential" zu bezeichnende Potential bei Sättigung an flüssigem Brom; da in diesem Falle die Konzentration an Br_2 nur etwa 0,2 Mol/lit beträgt, so verringert sich das Normalpotential für Sättigung an Brom (flüss.) auf

$${}_0\varepsilon_h = +\ \mathbf{1{,}08} \text{ Volt } (25^0).$$

Der von Wilsmore[279]) aus Messungen Smales[280]) errechnete Wert ist damit überholt. Der von Le Blanc[281a]) angeführte Wert von 0,94 Volt für 1 n HBr-Lösung trifft wohl als Zersetzungsspannung, nicht aber als Normalpotential zu, da nach bekannten Gesichtspunkten erstere Spannung bei leicht löslichen Stoffen niedriger liegen muß, als letztere.

Für bei 0^0 und 25^0 mit Brom gesättigte KBr- und HBr-Lösungen verschiedenen Gehalts fand Boericke die folgenden Potentiale:

---

*) Der Dissoziationsgrad γ hebt sich weg, da KBr und KBr_3 als analog konstituierte Salze in gemeinschaftlicher Lösung gleich stark dissoziiert angenommen werden können.

Brompotentiale in an Brom gesättigten Lösungen.

Mol/lit	ε_h Volt 0°	25°
KBr 3,0	+ 1,095	+ 1,106
1,0	1,119	1,121
0,5	1,133	1,138
0,33	1,141	1,149
0,20	1,150	1,160
0,10	1,173	1,178
0,033	1,212	1,207
HBr 1,00	1,119	1,131
0,10	1,209	1,229

In Ermanglung des Temperaturkoeffizienten des Br_3'-Br'-Gleichgewichts ist das Normalpotential von Brom für andere Temperaturen als 25° aus den Zahlen Boerickes nicht berechenbar. Hier sei nur erwähnt, daß sich auch elektromotorisch für die Umwandlungstemperatur 0° des Systems Bromhydrat-Brom eine Bromidkonzentration von 1,84 ergeben hat (vgl. S. 260).

Bezüglich des Brompotentials in nichtwässerigen Lösungsmitteln konnte Neustadt[282a]) den Nachweis führen, daß sein Abstand vom Chlor- und Jodpotential in methylalkoholischer und äthylalkoholischer Lösung annähernd derselbe ist wie in wässeriger Lösung. Die folgende Tabelle (25°) veranschaulicht dies.

Potential	Wasser	Methylalkohol	Äthylalkohol
Br → J	0,47	0,42	0,47 Volt
Cl → Br	0,29	0,29	0,24 „

Mancherlei Erfahrung gemäß dürfte diese Gesetzmäßigkeit auch für andere Lösungsmittel zutreffen.

Für den der elektromotorischen Wirksamkeit des Broms inversen Vorgang, die elektrolytische Bromabscheidung, fällt das Brompotential und das Anodenpotential naturgemäß nur unter reversiblen Arbeitsbedingungen zusammen. Dies ist am ehesten in saurer Lösung an platinierter und vielleicht auch (Luther und Brislee[282b]), vgl. aber S. 265) an glatter Platinelektrode, in neutraler Lösung kaum mehr an platinierter und noch weniger in alkalischer Lösung der Fall. Man erkennt in dieser Reihenfolge unschwer die Reihenfolge steigender gleichzeitiger anodischer Sauerstoffentbindung, und in der Tat geht die Irreversibilität der Bromionentladung mit dem Betrag der gleichzeitigen Sauerstoffentbindung oder mit dem Ausmaße der durch sie hervorgerufenen Sauerstoffbeladung des Platins Hand in Hand. Diese letztere nämlich, die selbst an platinierter Elektrode infolge der auch in neutraler Lösung nicht ganz zu verhindernden Sauerstoffentwicklung stets bis zu einem gewissen kleinen Betrag von selbst auftritt, ruft eigentümliche Hemmungserscheinungen hervor, die, ebenso wie die Sauerstoffentwicklung selbst, so auch die Bromionentladung erheblich verzögern (Foerster und Yamasaki[281b])).

Dieser Umstand bedingt einen Einfluß der Vorgeschichte der Elektrode, indem auch in neutraler Lösung und an platinierter Elektrode diese sowohl durch länger dauernde Elektrolyse als auch durch vorausgehende anodische Polarisation irreversibler wird und dann den depolarisierenden

Charakter des entstehenden Hypobromits (vgl. w. u.) nicht mehr hervortreten läßt, indem letzterer durch den entgegenwirkenden, potentialsteigernden Einfluß der Sauerstoffbeladung überdeckt erscheint. Demgemäß wird in neutraler Lösung nur an frisch platinierter, weil sauerstofffreier Anode wenigstens angenäherte Reversibilität zu erwarten sein; die unter diesen Verhältnissen von Boericke aufgenommenen, durch Figur 1 gekennzeichneten Stromspannungskurven dürften daher dem Vorgang reversibler Bromionentladung zumindest nahekommen.

Die große Bromlöslichkeit bedingt ganz erheblichen Stromdurchgang schon weit unterhalb des Brompotentials, so daß bei diesem in allen drei Lösungen die Stromstärke schon über 1 Amp., die anodische Stromdichte über 0,06 Amp./dm^2 beträgt. Der durch das Br_3'-Br'-Gleichgewicht bedingte, gleichsam depolari-

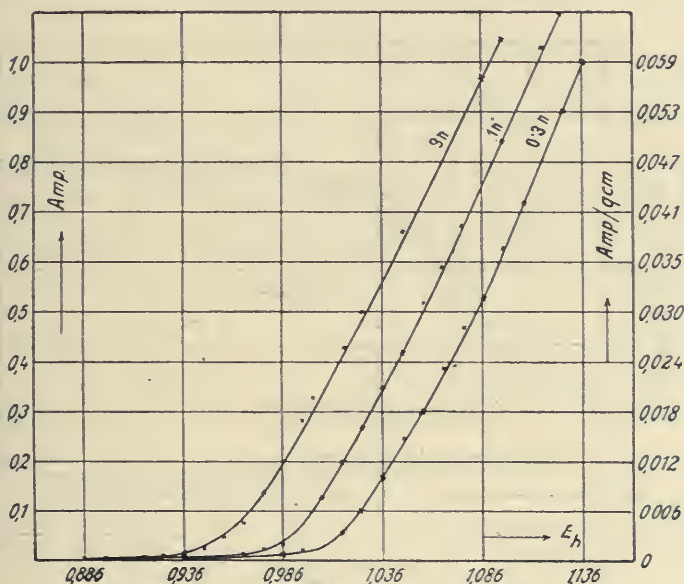


Fig. 1. Stromspannungskurven in KBr-Lösungen verschiedener Konzentration. E_h = Anodenpotential.

sierende Charakter der Bromionen wird durch die gegenseitige Lage der drei auf verschiedene Bromidkonzentrationen sich beziehenden Stromspannungskurven besonders deutlich; ein Knick oder eine Unstetigkeit tritt, wie auch zu erwarten ist, nirgends auf. Bromentladung ist also, namentlich bei guter Durchmischung des Elektrolyten, an platiniertem Platin schon weit unterhalb des der Sättigung entsprechenden Brompotentials möglich, und zwar bei um so niedrigeren Potentialen, je konzentrierter die Bromidlösung ist. Die — angenäherte — Reversibilität des Vorgangs bedingt einerseits rasches und leichtes Einstellen des Potentials unter diesen Verhältnissen, andererseits Eindeutigkeit und Konstanz der Stromstärke bei gegebenem Potential und umgekehrt des Potentials bei gegebener Stromstärke. Auch der Einfluß des bei fortgesetzter Elektrolyse entstehenden Hypobromits (vgl. w. u.) entspricht hier ganz den an eine reversible Elektrode zu stellenden Anforderungen: gleich den Bromionen betätigt sich auch Hypobromit, infolge Wegfangung

des Halogens durch die mit BrO' im Gleichgewicht befindlichen OH'-Ionen, als Depolarisator, was durch ein übrigens nur geringfügiges Sinken des Potentials bei gegebener Stromstärke (vgl. Figur 2), oder durch Ansteigen der Stromstärke bei gegebenem Potential zum Ausdruck kommt. Mit Konstanz des Hypobromits tritt auch Konstanz des Potentials, bzw. der Stromstärke ein.

In erheblich höherem Grade als in neutraler wird in alkalischer Bromidlösung an platinierter Elektrode deren Potential nicht durch reversible Entladung der Bromionen, sondern durch die anodische Sauerstoffentwicklung bedingt, indem die dieser entgegenstehenden Hemmnisse, die in der Sauerstoffbeladung des Platinschwarzes zu suchen sind, auch die Entladung der Br'-Ionen stark verzögern. Daß unter diesen Umständen wieder die Vorbehandlung der Elektrode maßgeblich sein muß, ist klar.

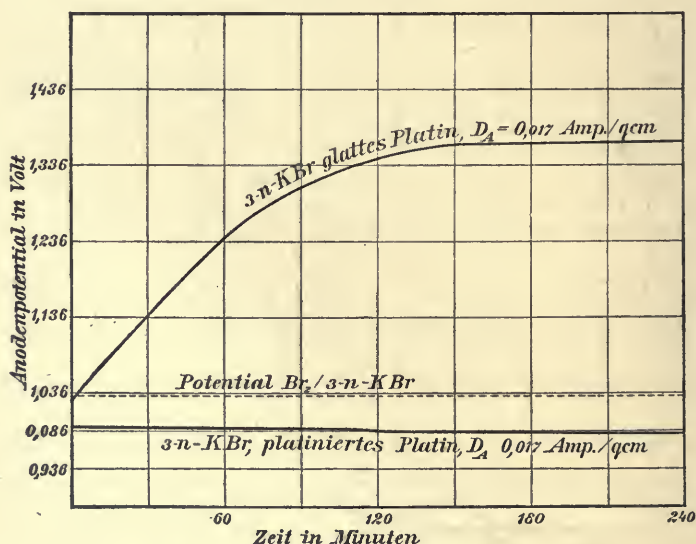
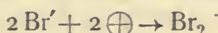


Fig. 2. Elektrolyse von KBr-Lösung.

An glatter Platinelektrode erleidet die Entladung der Bromionen sowohl in neutraler als insbesondere in alkalischer Lösung, analog den an solcher Elektrode auch der Sauerstoffentwicklung entgegentretenden starken Hemmungen, eine noch beträchtlichere Verzögung als an platinierter Elektrode, so daß bei der stark ausgeprägten Irreversibilität der Elektrode ein Rückschluß von der Potentialhöhe auf die Konzentrationen der bezüglichen, sonst potentialbestimmenden Ionen hier ganz besonders untunlich erscheint. Das Gesamtverhalten an glatter Elektrode läßt sich dahin charakterisieren, daß wenig oberhalb des Brompotentials nur sehr kleine Stromstärken den Elektrolyten passieren können; die Stromstärke, in beträchtlichem Betrage einsetzend, fällt in einer etwa hyperbolischen Kurve zu einem Endwert ab, derart, daß jedem angelegten Potential eine schließliche Endstromstärke zugeordnet werden kann, die mit steigendem Potential langsam zunimmt. Bei konstanter Stromstärke steigt umgekehrt das Anodenpotential bis zu einem Endwert an, der etwa 0,2 bis 0,3 Volt über dem reversiblen Brompotential gelegen ist. Der

Verlauf der Potentialkurve ist aus Figur 2 zu ersehen, die gleichzeitig den Unterschied zwischen (reversibler) Elektrolyse an platinierten und (irreversibler) Elektrolyse an glatten Platinanoden gut verdeutlicht. Mit wachsender Konzentration an Bromid steigt bei konstantem Potential die Endstromstärke, sinkt bei konstanter Stromstärke die Endspannung. Gleichzeitig wird die Erreichung des Endzustandes sowohl durch erhöhten Bromidgehalt, als auch durch die Anwesenheit von H·-Ionen im Elektrolyten verzögert; diese Verzögerung kann unter Umständen in Bromwasserstoffsäure den Anschein einer reversiblen Bromentladung auch an glatten Elektroden erwecken (Luther und Brislee[282b])). Die Stromspannungskurve zeigt den für die obwaltenden Stromdurchgangshemmungen charakteristischen Verlauf.

Gemäß dem Vorhergehenden verläuft mithin der Vorgang



$$2\,Br' + 2\oplus \rightarrow Br_2$$

reversibel nur in dem singulären Fall völlig sauerstofffreier Platinierung. Der Parallelismus zwischen der durch Sauerstoffbeladung bedingten Verzögerung anodischer Sauerstoffentwicklung und der Verzögerung der Bromabscheidung ist evident, fraglich bleibt jedoch noch die innere Ursache dieses Zusammenhanges. Foerster und Yamasaki[281b]) sehen diesen, gestützt auf ähnliche Anschauungen von Luther und Brislee[282]) und von Pfleiderer[283a]), in der Bildung eines Platinoxydes PtO_x, welches in einer noch unaufgeklärten Weise den Übergang des primär unendlich rasch aus den Bromionen erzeugten Produktes in die freien Br_2-Molekeln verzögern müßte, und erhärten diese Annahme durch einige recht plausible Hinweise und Analogien. Eine andere, von Haber und Ruß[283b]) gelegentlich herangezogene und von Boericke erörterte Annahme, nämlich die Bildung einer insbesondere an glatter Elektrode adsorbierten Bromdampfhaut, dürfte weniger Wahrscheinlichkeit für sich haben.

Wesentlich ist, daß wir auch unter irreversiblen Potentialverhältnissen als primären Anodenvorgang Bromionentladung zu Brom anzunehmen haben, für die nach dem Gesagten die Lage des Anodenpotentials unter allen Umständen ausreichend ist. Für die Vorgänge bei der Elektrolyse von Bromidlösungen ist dieses Verhalten von bestimmender Bedeutung (vgl. S. 316 ff.).

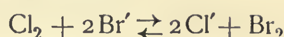
Hier sei noch auf die durch Bromion unter Umständen bewirkte anomale anodische Polarisation hingewiesen (E. Müller und Scheller[289b])), die sich jedoch im Vergleich zu Chlor- und Fluorion nur auf ein sehr kleines Konzentrationsintervall erstreckt, innerhalb dessen Bromion in Schwefelsäure an Platinanoden potentialsteigernd wirkt.

Das elektrolytische Potential des Broms bestimmt quantitativ sein Verhalten gegenüber seinen Nachbarhalogenen Chlor und Jod, deren Normalpotentiale, je nachdem sie auf molare Konzentration der Halogene in der Lösung oder auf Sättigung an gasförmigem Chlor (von 1 Atm.) bzw. festem Jod bezogen sind, sich folgendermaßen im Vergleich zu den entsprechenden Brompotentialen berechnen[278, 283c, 284]):

Normalpotentiale der Halogene bei 25°.

	Cl	Br	J
${}_0\varepsilon_h$ für molare Konz. . .	+ 1,39	+ 1,10	+ 0,63
${}_0\varepsilon_h$ für Sättigung	+ 1,35	+ 1,08	+ 0,54

Das Gleichgewicht der Reaktion

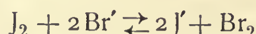


$$Cl_2 + 2\,Br' \rightleftarrows 2\,Cl' + Br_2$$

führt zu der Konstante

$$\frac{[Cl']^2 \cdot [Br_2]}{[Cl_2] \cdot [Br']^2} = 10^{10},$$

das der Reaktion

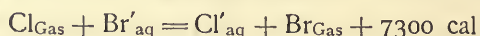


$$J_2 + 2\,Br' \rightleftarrows 2\,J' + Br_2$$

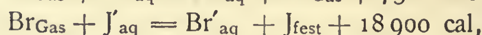
zur Konstante

$$\frac{[J']^2 \cdot [Br_2]}{[J_2] \cdot [Br']^2} = 10^{-16},$$

und hiermit ist das Ausmaß der gegenseitigen Fällbarkeit festgelegt. Die thermochemischen Daten der Fällungen sind die folgenden[285]):



$$Cl_{Gas} + Br'_{aq} = Cl'_{aq} + Br_{Gas} + 7300\ \text{cal}$$



$$Br_{Gas} + J'_{aq} = Br'_{aq} + J_{fest} + 18\,900\ \text{cal},$$

woraus sich auch die Wärmetönungen unter anderen Einwirkungsbedingungen leicht berechnen lassen.

Die elektrolytische Beweglichkeit des Br'-Ions gibt Drucker[286]) in einer kritischen Zusammenstellung für 18° zu 66,3, Kohlrausch[287]) zu 67,0 an; der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit bei 18° ist 0,0215, in Übereinstimmung mit einigen von Kohlrausch[288]) aufgestellten empirischen Formeln. Aus Beweglichkeit und Überführungsversuchen berechnen E. H. Riesenfeld und Reinhold[289a]) unter gewissen Hypothesen die Hydratationszahl des Bromions, d. h. die Anzahl der mit einem Ion verbundenen H_2O, zu 20 bis 21.

Bromwasserstoff.

Fester Bromwasserstoff. Bromwasserstoff, von Balard[1]) entdeckt, wurde von Faraday[290]) zum erstenmal in flüssiger und fester Form erhalten. Fester Bromwasserstoff stellt eine farblose, durchsichtige, eisähnliche Masse dar (Faraday, Estreicher[291])), welche sich nach Faraday bei —86,67° verflüssigt. Fast übereinstimmend hiermit fanden Mc Intosh und Steele[292]) und Beckmann und Waentig[293a]) den Schmelzpunkt zu —86°, Ladenburg und Krügel[293e]) zu —86,1°; Estreicher[291, 294]) gibt den Erstarrungspunkt zu —88,5°, den Schmelzpunkt zu —87,9° an.

Die Schmelzwärme für 1 g beim Gefrierpunkt beträgt auf Grund kryoskopischer Messungen (s. S. 291) 7,44 cal (Beckmann und Waentig), die molare Schmelzwärme mithin 603 cal.

Der Dampfdruck festen (unterkühlten flüssigen?) Bromwasserstoffs ist aus folgender Tabelle zu entnehmen (Mc Intosh und Steele).

Temperatur	—87,1°	—89,3°	—92,8°	—96,3°	—100,7°	—104,2°
Dampfdruck mm Hg	284	245	214	185	142	96

Flüssiger Bromwasserstoff. Flüssiger Bromwasserstoff ist ebenfalls klar und farblos; die Flüssigkeit scheint sich nach Beobachtungen Faradays weit unter ihren Gefrierpunkt unterkühlen zu lassen. Siedepunkt nach Estreicher —64,9° bei einem Druck von 738,2 mm, nach Steele und Mc Intosh —68,7° (760 mm), nach Ladenburg und Krügel —68,1°.

Über den Dampfdruck flüssigen Bromwasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen gibt die folgende Tabelle Auskunft (Mc Intosh und Steele).

Temperatur	$-68{,}4^0$	$-70{,}7^0$	-74^0	$-76{,}7^0$	$-79{,}3^0$	-83^0
Dampfdruck mm Hg	775	682	575	501	431,5	357

Graphische Einzeichnung der beiden Dampfdruckkurven fest-Dampf und flüssig-Dampf läßt die Unstetigkeit beim Schmelzpunkte wenig augeprägt erscheinen (vielleicht ist dies teilweise auch der nach Faradays Beobachtung weitgehenden Unterkühlungsmöglichkeit flüssigen Bromwasserstoffs zuzuschreiben, von der auch Mc Intosh und Steele Anwendung machten).

Aus der Dampfdruckkurve berechnen Mc Intosh und Steele nach der Clausius-Clapeyronschen Formel

$$\frac{dp}{dt} = \frac{p\lambda}{RT^2}$$

die molare Verdampfungswärme λ des flüssigen Bromwasserstoffs zu 4150 cal für die Siedetemperatur $-68{,}7^0$ ($p = 760$ mm), völlig übereinstimmend mit einer experimentellen Bestimmung von Elliott und Mc Intosh[295]). Wenig verschieden hiervon geben Estreicher und Schnerr[296a]) die molare Verdampfungswärme bei $-69{,}86^0$ zu 3939,1 cal an, mithin die Verdampfungswärme für 1 g flüssigen Bromwasserstoff zu 48,68 cal. Der Quotient aus molarer Verdampfungswärme und absol. Siedetemperatur wird

$$\frac{\lambda}{T_\sigma} = 19{,}4,$$

welcher Wert sich der Troutonschen Regel gut fügt.

Kritische Temperatur (Kennzeichen: Verschwinden des Meniscus) $+91{,}3^0$; bei $+90{,}4^0$ Wiedererscheinen des Meniscus (Estreicher[291])). Der kritische Druck ist nicht bekannt; er ließe sich nach der S. 226 angeführten Regel Waldens[115]) schätzungsweise zu 69 Atm. berechnen. Die kritische Dichte ergibt sich nach der Waldenschen[115]) Regel, nach der sie im allgemeinen dem 2,675ten Teil der Dichte beim Siedepunkt (2,157) gleichkommt, zu 0,807.

Für die Dichte geben Steele und Mc Intosh die Interpolationsformel

$$D_T = 2{,}157\ [1 + 0{,}0041\,(204{,}3 - T)]$$

an (204,3 ist der Siedepunkt in absoluter Zählung), welche sich den gefundenen Werten sehr gut anschmiegt, wie die folgende Tabelle (S. 268) beweist.

Bleekrode[296b]) fand bei 10^0 die Dichte zu 1,63.

Das Molekularvolumen beim Siedepunkt, 37,4, folgt dem Koppschen Gesetze nicht, welches 33,4 erwarten ließe.

Die Oberflächenspannung γ (in Dynen/cm) beträgt bei $-91{,}2^0$ C ($181{,}8^0$ abs.) 30,191 und läßt sich nach Walden[99]) in ihrer Abhängigkeit von der (abs.) Temperatur mit gutem Anschluß an die Mc Intosh-Steeleschen Befunde durch die Formel

$$\gamma_T = \frac{30{,}19\,(1 - 0{,}00314\,T)}{1 - 0{,}00314 \cdot 181{,}8}$$

wiedergeben, nach der die folgenden Werte berechnet sind:

	$\gamma_{181,8}$	$\gamma_{186,1}$	$\gamma_{200,5}$	$\gamma_{203,9}$
beob.	30,19	29,18	26,20	25,40
ber.	30,19	29,26	26,07	25,31.

Abs. Temperatur T	Dichte	
	gefunden	interpoliert
182	—	2,245
184	—	2,237
184,7	2,2337	—
186,0	2,2286	—
186	—	2,229
188	—	2,222
190	—	2,214
192	—	2,206
193,3	2,2047	—
194	—	2,199
195,3	2,1932	—
196	—	2,191
198	—	2,183
198,2	2,1823	—
200	—	2,176
200,4	2,1742	—
202	—	2,168
203,8	2,1600	—
204	—	2,160

Die mit der Oberflächenspannung in naher Beziehung stehende spezifische Kohäsion a^2 (vgl. S. 228) ist bei 186° (abs.) 2,67 und läßt sich in ihrer Temperaturabhängigkeit darstellen durch die Beziehung

$$a_T{}^2 = \frac{2{,}67\,(1 - 0{,}00274\,T)}{1 - 0{,}00274 \cdot 186},$$

wie Walden[99]) an der Hand der Mc Intosh-Steeleschen Zahlen gezeigt hat:

	$a_{186,1}{}^2$	$a_{195,3}{}^2$	$a_{203,9}{}^2$
beob.	2,67	2,52	2,403
ber.	2,67	2,53	2,40.

Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie $\gamma\,(MV)^{2/3}$, in dem untersuchten Intervall von —91° bis —63° C merklich konstant, ergibt sich zu

$$\frac{d\,[\gamma\,(MV)^{2/3}]}{dT} = 2{,}03,$$

gut übereinstimmend mit dem Eötvös-Ramsay-Shieldsschen Durchschnittswerte dieses Koeffizienten (2,27, bezw. 2,12) und fast identisch mit dem der verflüssigten idealen Gase, ein Zeichen, daß HBr eine normale Flüssigkeit ohne erhebliche Assoziation ist. Ihre Oberflächenenergie wird 16,3° unterhalb der kritischen Temperatur Null, gemäß der Ramsay-Shieldsschen Formel

$$\gamma\,(MV)^{2/3} = 2{,}12\,(t - d),$$

(wo t die vom kritischen Punkte aus abwärts gerechnete Temperatur und d eine kleine Konstante bedeutet), gleichfalls ein Anzeichen für den normalen Molekularzustand flüssigen Bromwasserstoffs (Steele und Mc Intosh[292])). Zu gleichem Resultate gelangte Walden, der auf Grund der S. 229 angeführten, speziell im Hinblick auf verflüssigte Gase erweiterten Regel

$$\frac{M a_\sigma{}^2}{T_\sigma} = 0{,}435 \log T_\sigma$$

das Molekulargewicht M flüssigen Bromwasserstoffs zu 85,3, seinen Assoziationsfaktor also zu 1,05 berechnete. Daß HBr eine nicht assoziierte Flüssigkeit ist, beweist übrigens auch das Zutreffen der anderen, S. 228 u. 229 angeführten, von Walden herangezogenen Regeln, die die kritische Temperatur mit dem Ausdehnungsmodulus (0,00134, bezogen auf die absolute Temperaturskala), dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung (0,00314) und dem der spezifischen Kohäsion (0,00274) in Zusammenhang bringen, so daß dem verflüssigten Bromwasserstoff mit großer Wahrscheinlichkeit die einfache Formel HBr zukommt. Vgl. auch ein weiteres, Molekularrefraktion, Oberflächenspannung und Siedetemperatur in Beziehung bringendes Kriterium, auf das gleichfalls Walden[134b]) hingewiesen hat. Auf dem S. 229 angegebenen Wege berechnete Walden[115]) auch den Binnendruck des flüssigen Bromwasserstoffs zu 2240 Atm. Bemerkenswert ist die Reihenfolge

	HF	HCl	HBr	HJ
Binnendruck etwa	7300	2615	2240	2230 Atm.,

also entgegengesetzt der der freien Halogene (S. 230).

Die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Bromwasserstoffs unter seinem eigenen Dampfdruck ist bei $+24,7^0$ 3,82 mit einem Temperaturkoeffizienten von — 0,6 Proz., bei -80^0 6,29; verglichen mit anderen Lösungsmitteln von beträchtlichem Ionisationsvermögen ist dieser Wert der Dielektrizitätskonstante anomal niedrig (Schaefer und Schlundt[297a])).

Die innere Reibung beim Siedepunkt, verglichen mit der des Wassers bei 22^0 C, ist 0,83, ihr Temperaturkoeffizient — 0,58 Proz. (Steele und Mc Intosh[292])).

Die Eigenleitfähigkeit von flüssigem HBr ist außerordentlich gering, etwa $0,05 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm (Steele und Mc Intosh), jedenfalls kleiner als $0,2 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm (Beckmann und Waentig[293c])); frühere Angaben (Hittorf[297]), Bleekrode[296])) bestätigen qualitativ diesen Befund.

Der Brechungsexponent für die D-Linie ist 1,325 (10^0 C), für Sonnenlicht 1,330 (15^0 C) (Bleekrode[296])); Molekularrefraktion 8,57 (Mascart).

Durch Radiumemanation wird flüssiger Bromwasserstoff langsam zersetzt (Lind[298a])).

Die Darstellung flüssigen Bromwasserstoffs aus gasförmigem geschieht am zweckmäßigsten durch Kondensation in einer Kältemischung von Kohlendioxyd und Äther (Faraday, Steele und Mc Intosh); auch durch Adsorption an Holzkohle läßt sich Bromwasserstoffgas verflüssigen (Melsens[298b])).

Bromwasserstoffgas. Bromwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes und sauer schmeckendes Gas, dessen theoretische Dichte gemäß dem Molekulargewichte HBr = 80,928

$$\Delta = \frac{80,928}{28,983} = 2,7926, \text{ bezogen auf Luft} = 1$$

beträgt. Da das Bromwasserstoffgas in einem weiten Temperaturintervalle sich als ideales Gas verhält, so fällt seine tatsächliche Dichte mit der theoretischen zusammen.

Über seine Dissoziation im Sinne der Gleichung



$$2\,HBr \rightleftarrows Br_2 + H_2,$$

die ohne Änderung der Molekelzahl verläuft, vermögen Dichtebestim-

mungen nichts auszusagen. Doch sind wir über die Größe dieser Dissoziation durch die Arbeiten von Bodenstein[162]) und von Vogel v. Falckenstein[299]), die sie experimentell, und von Nernst[300]), der sie auf Grund seines Theorems rechnerisch ermittelte, weitgehend informiert, zumal die genannten Arbeiten in ihren Resultaten sehr befriedigend zusammenstimmen. Da die theoretische Behandlung dieser Angelegenheit über thermische Werte führt, so seien diese hier zunächst vorangestellt.

Die spezifische Wärme von Bromwasserstoff ist direkt nicht gemessen worden; indirekt läßt sie sich aus dem Verhältnis

$$k = \frac{c_p}{c_v} = 1{,}431$$

ermitteln, das Strecker[159]) auf akustischem Wege bestimmt hat; die Übereinstimmung mit dem für ideale zweiatomige Gase gültigen Werte zeigt, daß die Molekularwärmen von HBr und z. B. Wasserstoff annähernd gleich sind. (Dies steht, wie Nernst[160b]) hervorhebt, im Einklange mit der Planck-Einsteinschen Quantentheorie.) Strecker errechnet aus k die spezifischen Wärmen von HBr für konst. Druck zu 0,0820, für konst. Volumen zu 0,0573 (für Temperaturen zwischen 20^0 und 100^0). Von P. A. Müller[301]) ist das Verhältnis k nach der Aßmannschen[302]) Quecksilberschwingungsmethode bei Drucken zwischen 752,4 mm und 293,9 mm und Temperaturen zwischen $37{,}8^0$ und $10{,}1^0$ C etwas abweichend zu 1,3647 gefunden worden.

Für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme sind die akustischen Messungen nicht genau genug. So sei hier nur bemerkt, daß nach Strecker Änderungen der Dichte und der Temperatur (im Intervall von 20^0 bis 100^0 C), sowie auch die Darstellungsmethode des Gases nur einen sehr geringen Einfluß auf den Wert von k haben. Für die Molekularwärme selbst werden wir aber unbedenklich annehmen dürfen (Haber[303])), daß ihre Temperaturveränderlichkeit mit der von anderen normalen zweiatomigen Gasen übereinstimmt; die bei diesen geltende Gleichung für die mittlere Molekularwärme zwischen 0^0 und t^0 C

$$c_p = 6{,}89 + 0{,}00045\,t$$

mag also ohne erheblichen Fehler auch auf Bromwasserstoff Anwendung finden. Bodenstein und Geiger[162]) benutzten für die wahre Molekularwärme von HBr eine etwas andere Formulierung:

$$c_p = 6{,}5 + 0{,}0017\,T,$$

$$\text{mithin} \quad c_v = 4{,}5 + 0{,}0017\,T.$$

Für die Bildungswärme von Bromwasserstoff gelangt man je nach Verwertung der Thomsenschen[304]) oder Berthelotschen[305]) Messungen zu verschiedenen Werten:

	Thomsen	Berthelot
$H_{2\,Gas} + Br_{2\,fl} + aq = 2HBr\ aq$	$+ 2 \cdot 28300$ cal	$2 \cdot 29600$ cal
$Br_{2\,Gas} = Br_{2\,fl}$	$+ 2 \cdot 3700$ „	$2 \cdot 3700$ „
$H_{2\,Gas} + Br_{2\,Gas} + aq = 2HBr\ aq$	$+ 2 \cdot 32000$ cal	$2 \cdot 33300$ cal
$2HBr_{Gas} + aq = 2HBr\ aq$	$+ 2 \cdot 19900$ „	$2 \cdot 20000$ „ [306])
Mithin $H_{2\,Gas} + Br_{2\,Gas} = 2HBr_{Gas}$	$+ 2 \cdot 12100$ cal	$2 \cdot 13300$ cal
und $H_{2\,Gas} + Br_{2\,fl} = 2HBr_{Gas}$	$+ 2 \cdot 8400$ cal	$2 \cdot 9600$ „

Der Unterschied ist nicht unerheblich, und seine Ursache liegt nicht recht zutage. Thomsen[307]) bezeichnet ausdrücklich Berthelots Angabe, die auch von Favre und Silbermann[308]) übernommen wird, als zu hoch. Ostwald[309]) schließt sich den Thomsenschen Zahlen an, da im allgemeinen dessen Messungen genauer sind, obwohl ihm in diesem Falle der Wert von Berthelot wahrscheinlicher dünkt. Dem Vorgange Ostwalds folgen die meisten anderen Forscher und nehmen 12100 cal als Bildungswärme gasförmigen Bromwasserstoffs aus seinen gasförmigen Komponenten an. Haber[303]) rechnet mit 12200 cal.

Die Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur ist gemäß der bekannten Beziehung

$$\frac{dQ}{dt} = \Sigma c_{\text{verschw.}} - \Sigma c_{\text{entst.}} = \Sigma c \;{}^{*})$$

mit derselben Unsicherheit behaftet wie die der spezifischen Wärmen. Bodenstein und Geiger[162]) erhalten aus den oben angeführten Gleichungen (vgl. auch S. 237)

$$\frac{dQ}{dt} = \Sigma c = (6{,}5 + 0{,}001\,T) + (6{,}5 + 0{,}0064\,T) - 2\,(6{,}5 + 0{,}0017\,T) = 0{,}004\,T$$

$$Q_T = Q_0 + \int_0^T 0{,}004\,T\,dt = Q_0 + 0{,}002\,T^2,$$

woraus mit

$$Q_{300} = 24200 \quad (\text{für } 2HBr)$$

$$Q_T = 24020 + 0{,}002\,T^2 \qquad \text{(a)}$$

folgt. Sicher ist, daß für gewöhnliche Temperatur die wahre Molekularwärme von $H_2 + Br_2$ jene von $2HBr$ etwas übertrifft, die Wärmetönung also mit der Temperatur steigt, doch bleibt es fraglich, ob für tiefe Temperaturen nicht das Umgekehrte der Fall ist (Haber[303])).

Nernst[300]) gelangt, wie weiter unten noch erörtert wird, in Anlehnung an die von ihm für Chlorwasserstoff aufgestellten und bestätigt gefundenen Voraussetzungen auch für Bromwasserstoff zu befriedigenden Resultaten, indem er, wie sich beim Zurückrechnen ergibt,

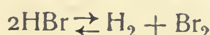
$$Q_T = 23950 + 1{,}1\,(T + 70\,e^{-\frac{T}{70}} - 70) \qquad \text{(b)}$$

setzt, ein Ansatz, der u. a. der Bedingung

$$\lim \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{T=0} = 0$$

Rechnung trägt.

Die angeführten thermischen Werte geben nach bekannten thermodynamischen Prinzipien die Handhabe zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgleichgewichtes



$$2HBr \rightleftarrows H_2 + Br_2$$

mit der Dissoziationskonstante

$$K = \frac{[H_2]\,[Br_2]}{[HBr]^2}.$$

---

*) Es ist ersichtlicherweise in diesem Falle gleichgültig, ob mit c_p oder c_v gerechnet wird.

Für einen singulären Temperaturpunkt (30°) wurde diese Konstante experimentell von Bodenstein und Geiger[162]) in Anschluß an einen von Dolezalek[310]) eingeschlagenen Weg durch Messung der elektromotorischen Kraft π einer $Br_2|HBr|H_2$-Kette mit bekannten Partialdrucken (p_{Br_2}, p_{HBr} und p_{H_2}) bestimmt. Sie fanden die in nachstehender Zusammenstellung verzeichneten π-Werte, aus denen sich nach der Formel

$$\pi = \frac{RT}{2} \ln \frac{p_{H_2} \cdot p_{Br_2}}{p^2_{HBr}} - \frac{RT}{2} \ln K$$

K (5. Spalte) berechnet:

T = 303°

p_{HBr}	p_{Br_2} mm Hg	p_{H_2}	π Volt	K
12,0	0,682	742,5	0,573	$3{,}3 \cdot 10^{-19}$
2,25	1,509	753,6	0,625	$3{,}2 \cdot 10^{-19}$
1,19	1,448	760,6	0,636	$4{,}9 \cdot 10^{-19}$
			Mittel	$3{,}8 \cdot 10^{-19}$

Unter Einsetzung der S. 271 angeführten Formel (a) für Q_T in die van't Hoffsche Reaktionsisochore wird

$$\ln K = \int \frac{24020 + 0{,}002\, T^2}{RT^2} dT + \text{const.},$$

oder, unter Ausrechnung der Integrationskonstante aus dem für T = 303° gefundenen K-Werte,

$$\log K = -\frac{5244}{T} + 0{,}000437\, T - 1{,}25. \qquad (a')$$

Haber[203]) stellte in seinem Buche „Thermodynamik technischer Gasreaktionen“ unter Benutzung der Bodenstein-Geigerschen Ergebnisse die Näherungsformel

$$\log K = -\frac{5350}{T} - 0{,}878 \qquad (a'')$$

auf; dabei wurde angenommen, daß die Reaktion ohne Veränderung der Wärmekapazität verläuft, also Q konstant ist.

An der Hand des Nernstschen Wärmetheorems erhält man, wie Nernst[300]) ausführte, für die HBr-Dissoziation die folgenden Beziehungen. Setzt man nach einer vielfach bewährten Näherungsregel die — bislang genauer nicht bekannten — chemischen Konstanten C für Brom (vgl. auch S. 233) und Bromwasserstoff gleich 3, für Wasserstoff C = 1,6, so wird

$$\Sigma \nu C = 1{,}6 + 3{,}0 - 2 \cdot 3{,}0 = -1{,}4,$$

wie denn auch in der Tat der damit nahe übereinstimmende Wert der Integrationskonstante

$$\Sigma \nu C = -1{,}6$$

sehr guten Anschluß an die Erfahrung gibt. Unter Einführung der S. 271 angegebenen Formel (b) für Q_T erhält man nach Reihenentwicklung

$$\log K = -\frac{23950}{4{,}57\, T} + \frac{1{,}1}{4{,}57} \left\{ \frac{1}{1 \cdot 2} \frac{T}{70} - \frac{1}{2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3} \left(\frac{T}{70}\right)^2 + \dots \right\} + \Sigma \nu C,$$

wobei für den Klammerausdruck für $\frac{T}{70} > 3$

$$\frac{70}{T} + \ln\frac{T}{70} - 0{,}425$$

gesetzt werden kann, so daß schließlich für Temperaturen oberhalb 200° abs. die Gleichung

$$\log K = -\frac{5223}{T} + 0{,}553 \log T - 2{,}72 \qquad (b')$$

sich ergibt.

Die auf diesen verschiedenen Wegen ermittelten Gleichgewichtskonstanten K hängen, wie sich leicht ergibt, mit dem Dissoziationsgrad x des Bromwasserstoffs durch die Beziehung

$$K = \frac{x^2}{4(1-x)^2},$$

mit der freien Reaktionsenergie A_T der Bromwasserstoffbildung aus den Elementen durch die Beziehung

$$A_T = \frac{RT}{2} \ln \frac{p_{H_2} \cdot p_{Br_2}}{p_{HBr}^2} - \frac{RT}{2} \ln K$$

zusammen.

Schließlich hat Vogel v. Falckenstein[299]) eine Reihe direkter Dissoziationsbestimmungen an HBr durchgeführt, indem er den Partialdruck des abdissoziierten Wasserstoffs nach der von Nernst und Löwenstein[311]) herrührenden statischen Methode durch die Druckänderungen innerhalb einer in den Reaktionsraum hineinragenden, allein für Wasserstoff durchlässigen Platinbirne manometrisch maß; er suchte hierbei das Gleichgewicht von beiden Seiten her zu erreichen. Einige aus früherer Zeit von Reichenbach[312a]) stammende direkte Bestimmungsversuche nach dynamischer Methode durch plötzliche Abschreckung der Dissoziationsprodukte hatten nur zu vorläufigen Annäherungswerten geführt.

Die auf vorstehend verzeichneten Wegen, auf verschiedentlicher experimenteller und theoretischer Grundlage erhaltenen Dissoziationswerte finden sich in nachfolgender Tabelle für eine Reihe von Temperaturen unter Angabe der eingeschlagenen Methode zusammengestellt. Die mit * versehenen Zahlen sind die bei der betreffenden Temperatur mittelbar oder unmittelbar experimentell gefundenen.

Temperatur		Dissoziationsgrad in Prozenten 100 x				
t° C	T° abs.	Bodenstein und Geiger Formel (a')	Haber Formel (a'')	Nernst Formel (b')	Vogel v. Falckenstein	Reichenbach
17	290	—	—	$4{,}14 \cdot 10^{-8}$	—	—
30	303	$12{,}3 \cdot 10^{-8}$*	—	—	—	—
227	500	—	—	$2{,}99 \cdot 10^{-4}$	—	—
327	600	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
427	700	—	—	$9{,}93 \cdot 10^{-3}$	—	—
627	900	—	—	$7{,}18 \cdot 10^{-2}$	—	0,3 bis 0,9*
727	1000	0,18	0,15	0,144	—	
1024	1297	—	0,63	0,61	0,50*	—
1108	1381	—	0,84	0,81	0,73*	—
1222	1495	—	1,15	1,16	1,08*	—
1227	1500	—	—	1,19	—	—
1727	2000	6,0	—	3,40	—	—

Man erkennt eine sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen den von verschiedenen Forschern auf sehr verschiedene Weise gewonnenen Angaben.

Bei hoher Temperatur (über 800°) tritt jedenfalls daneben eine nicht mehr ganz zu vernachlässigende Spaltung des Broms in Bromatome auf, wie aus den Ausführungen auf S. 233 zu ersehen ist.

Sowohl durch Belichtung als durch stille elektrische Entladung scheint sich das HBr-Gleichgewicht in der Richtung der Komponenten $H_2 + Br_2$ zu verschieben (A. Smits und Aten[312b]).

Es mag schließlich von Interesse sein, die Dissoziationsverhältnisse von HBr mit jenen von HCl und HJ zu vergleichen. Die folgende kleine Zusammenstellung gibt hiervon für $T = 600^0$ ein Bild:

	K_{600}	Dissoziationsgrad 100 x
HCl	$55{,}0 \cdot 10^{-18}$	$15{,}0 \cdot 10^{-7}$ Proz.
HBr	$3{,}2 \cdot 10^{-10}$	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$ „
HJ	$1{,}36 \cdot 10^{-2}$	18,9 „

Bodenstein und Geiger heben hervor, daß $\log K_{HBr}$ sich fast als lineares Mittel zwischen $\log K_{HCl}$ und $\log K_{HJ}$ ergibt, wodurch auch hier die Mittelstellung von Brom zwischen Chlor und Jod deutlich zutage tritt.

Findet also einerseits erst bei hohen Temperaturen eine praktisch merkliche Dissoziation statt, so ist HBr andererseits auch bis zu niedrigen Temperaturen herab nicht erheblich assoziiert. H. Biltz[313]) fand bei —15° die Dichte 2,989, bei —28° 2,873, während die theoretische Dichte, bezogen auf Luft, 2,7926 beträgt; die Abweichungen sind nicht größer als die Versuchsfehler, so daß also dem Bromwasserstoffgas auch noch nahe dem Siedepunkt der Säure merklich die Formel HBr zukommt. Strecker[159]) fand mit dieser theoretischen Dichte die bei 0° experimentell ermittelte für Drucke von etwa 600 mm sehr gut übereinstimmend (im Mittel 2,791), während sich bei 200 mm Druck die Dichte im Mittel nur zu 2,704 ergab, so daß also hier eine Abweichung vom Mariotteschen Gesetze vorzuliegen scheint. Löwig[314]) gibt die Dichte zu 2,71 an; Druckangabe fehlt.

Die Bildung von HBr aus seinen Elementen erfolgt bei Temperaturen zwischen 200° und 300° mit gut verfolgbarer Geschwindigkeit. Bodenstein hat im Verein mit Lind[315]) nach vorausgehenden Versuchen von Reichenbach[312]) diese Bildungsgeschwindigkeit eingehend studiert, geleitet von der Erwartung, möglicherweise deutliche Zusammenhänge zwischen dieser und der freien Energie der ablaufenden Reaktion finden zu können. Die Reaktion verläuft indessen keineswegs nach den üblichen kinetischen Gesetzen, sondern sie wird einerseits durch den entstehenden Bromwasserstoff verzögert (negative Autokatalyse), andererseits ist ihre Geschwindigkeit wohl der H_2-, nicht aber der Br_2-Konzentration, sondern deren Wurzel proportional. Die gesamten kinetischen Erscheinungen lassen sich vorzüglich durch die empirische Formel darstellen

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)(b-x)^{1/2}}{m + \frac{x}{b-x}},$$

wenn x die Konzentration des gebildeten HBr, a und b die Anfangskonzentrationen von Wasserstoff und Brom und m eine empirische Konstante

bedeutet, die sich zu 5,00 ergab. (Die Konzentrationen sind ausgedrückt in Molen H_2, Br_2 und $2 HBr$ auf 22,42 Liter).

Der Geschwindigkeitskoeffizient k ergab sich in den gewählten Einheiten für verschiedene Temperaturen wie folgt:

t^0 C	k	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
301,3	0,0856	2,03
277,5	0,0159	2,00
251,4	0,00260	2,25
224,7	0,000324	

Die Reaktion ist in diesem Temperaturbereich sehr gut reproduzierbar, und — zum Unterschiede von analogen Gasreaktionen — frei von Störungen durch Gefäßwände, Spuren fremder Gase usw.

Der Exponent $^1/_2$ läßt die theoretische Deutung zu, daß die meßbar verlaufende Reaktion nicht zwischen H_2 und Br_2, sondern zwischen H_2 und den durch spurenweise Dissoziation vorhandenen Bromatomen vor sich geht, deren Konzentration gemäß der Gleichung



$$Br_2 \rightleftarrows 2 Br$$

der Wurzel aus der Konzentration des Gesamtbroms proportional ist.

Die hemmende Wirkung des Bromwasserstoffs ist theoretisch noch nicht gedeutet, sie ist eine ganz spezifische, indem andere Zusätze, ausgenommen Jod (vielleicht wegen Bildung von Bromjod), einflußlos sind; chemische Verbindungen, etwa HBr_x, treten nicht auf. Vielleicht ist die Ursache der Erscheinung in einer Beeinflussung der Br_2-Spaltung durch HBr zu suchen. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit ist der normale, wie die obige Zusammenstellung erkennen läßt (vgl. auch Trautz[312c]).

Durch Belichtung oder stille elektrische Entladung scheint die Bildung von HBr aus seinen Komponenten beschleunigt zu werden (A. Smits und Aten[312b]). Nach Kastle und Beathy[323]) vereinigen sich die beiden Elemente schon bei 196° und spurenweise sogar bei 100° unter längerer Einwirkung von Licht, während im Dunkeln keine merkliche Reaktion vor sich geht. Die Geschwindigkeit des Umsatzes scheint der Zeitdauer der Lichtwirkung proportional zu sein. Einwirkung von Radiumstrahlen und von Emanation beeinflußt Bildung und Zersetzung von HBr nur wenig (Lind[298a]).

Es ist klar, daß die glatte und praktisch quantitative Vereinigung von Brom und Wasserstoff zu Bromwasserstoff auch zu dessen Darstellung benutzt werden kann. (Anderweitige Darstellungsarten siehe S. 288 im Abschnitt „Bromwasserstoffsäure".) Merz und Holzmann[316]) leiten zu diesem Zwecke mit Bromdampf beladenen Wasserstoff durch ein mit Bimsstein gefülltes Verbrennungsrohr. Andere[317–321]) benützen Platin als Kontaktsubstanz, teils in Form einer elektrisch glühend gemachten Platinspirale, teils in Form von Platinschwamm oder eines Platinrohres, durch welches das Gasgemenge streicht. Die Bildung von HBr kann als Vorlesungsversuch in der Art gezeigt werden, daß man über Brom gegangenen Wasserstoff entzündet; es entstehen dabei reichliche Nebel von HBr[322]).

Der Brechungsexponent von HBr-Gas für Na-Licht bei 0° und 760 mm Druck ist 1,000573 (Mascart[198a]), Brühl[198b])); die Molekularrefraktion, berechnet nach der n^2-Formel, ist 8,57.

Die elektrische Entladung durch Bromwasserstoffgas untersuchten Vegard[325]) und Matthies[326a]). Über die Ionisation von HBr-Gas durch die α-Teilchen von Polonium vgl. Taylor[326b]).

Chemisches Verhalten von Bromwasserstoffgas. Die Stellung des Broms innerhalb der elektrolytischen Spannungsreihe charakterisiert das chemische Verhalten auch des Bromwasserstoffs hinsichtlich der jeweiligen Reaktionsrichtung und des möglichen Reaktionsausmaßes. Für den tatsächlichen Reaktionsverlauf sind neben diesen energetischen Grundbedingungen die jeweiligen reaktionskinetischen Verhältnisse maßgebend. Chlor, dessen energetisches Verhalten zu HBr-Gas unter Benutzung der Nernstschen Zahlen durch die Gleichgewichtskonstante

$$K_{Cl_2+2HBr} = \frac{[HCl]^2[Br_2]}{[Cl_2][HBr]^2} = \frac{K_{HBr}}{K_{HCl}} = \frac{4{,}3 \cdot 10^{-20}}{1{,}6 \cdot 10^{-34}} = 2{,}7 \cdot 10^{14} \text{ (für } 17^0)$$

gegeben ist, zersetzt Bromwasserstoff; das gleiche tut Fluor (Moissan) unter Flammenentwicklung und Bildung von Fluorwasserstoff. Durch Sauerstoff, dessen thermodynamische Beziehung zu HBr-Gas sich durch die Gleichgewichtskonstante[327])

$$K_{O_2+4HBr} = \frac{[H_2O]^2[Br_2]^2}{[HBr]^4[O_2]} = \frac{K_{HBr}{}^2}{K_{H_2O}} = \frac{(4{,}3 \cdot 10^{-20})^2}{5{,}5 \cdot 10^{-83}} = 3{,}4 \cdot 10^{43} \text{ (für } 17^0)$$

ausdrückt, wird gasförmiger Bromwasserstoff bei Gegenwart von Feuchtigkeit im Sonnenlicht langsam zersetzt; trockener Bromwasserstoff ist in der Kälte selbst bei großem Überschuß von Sauerstoff beständig (Richardson[328])). Bei zehnstündigem Erhitzen einer Mischung von HBr und O_2 in äquivalentem Verhältnisse auf 500^0 bis 550^0 tritt vollständige Zersetzung in Wasser und Brom ein (Berthelot[329])). — Aus H_2S-Gas dagegen macht Brom Schwefel frei (Berthelot[329])), entsprechend der größeren Dissoziation von H_2S.

Die meisten Metalle werden durch HBr-Gas teilweise schon in der Kälte, teilweise in der Wärme in kürzerer oder längerer Zeit in Bromide verwandelt, und zwar ist der Angriff des Metalls durch HBr häufig energischer als durch HCl, im Einklang mit der größeren thermischen Dissoziation von HBr (z. B. bei Hg, besonders unter Druck in der Hitze; Berthelot[330]), Bailey und Fowler[331a])). Hierbei gelangt man in einzelnen Fällen zu einem meßbaren Gleichgewichte zwischen Metall, Metallbromid, Wasserstoff und Bromwasserstoff, dessen Abhängigkeit vom Druck Jouniaux[331b]) untersuchte.

Mit PH_3 verbindet sich HBr zu PH_4Br (Serullas[332])), mit NH_3 außer zu NH_4Br auch zu $HBr \cdot 2NH_3$, $HBr \cdot 4NH_3$, $HBr \cdot 7NH_3$, Verbindungen, die Troost[333]) dargestellt und deren Tension er gemessen hat.

Berthelot[334]) untersuchte die Angreifbarkeit von Glas durch HBr und fand selbst unter Einwirkung von Sonnenlicht nach 50 Tagen nicht den mindesten Angriff; nach 2 Jahren war ein Angriff der Alkalisilikate des Glases bemerkbar.

Bromwasserstoff als Mischungsbestandteil.

Bromwasserstoff und Wasser. HBr-Gas löst sich außerordentlich reichlich in Wasser zu Bromwasserstoffsäure (siehe S. 282 ff., woselbst auch die thermischen Werte zu finden sind). Unter Atmosphärendruck (760 mm) beträgt nach Roozeboom[335]) die Löslichkeit c (g HBr in 1 g Wasser) bei t^0 C:

t	-20^0	-15^0	-10^0	-5^0	0^0	$+10^0$	$+25^0$	$+50^0$	$+75^0$	$+100^0$
c	2,475	2,390	2,335	2,280	2,212	2,103	1,930	1,715	1,505	1,300.

Ein Volum Wasser löst demnach bei 0^0 rund 600 Volumina HBr-Gas (1 cm^3 HBr-Gas wiegt bei 0^0 und 760 mm Druck 0,00362 g); dieses Verhältnis wird auch von Berthelot[336]) angegeben.

Gemäß dem durch die elektrolytische Dissoziation veränderten Molekularzustand von HBr in wässeriger Lösung erfolgt die Absorption des Gases durch Wasser keineswegs nach dem Henryschen Gesetze; die Löslichkeit wächst dem Drucke nicht proportional, sondern bei weitem langsamer als dieser, wie die folgende für 0^0 C geltende Zahlenreihe (Roozeboom[337])) beweist.

p (mm Hg)	5	380	540	760
c	1,085	2,054	2,116	2,212.

Die beiden voranstehenden Zahlenreihen sind Punkte auf den Schnittkurven der c-t- und c-p-Ebenen mit der c-p-t-Fläche des unvollständigen heterogenen Gleichgewichts Bromwasserstoffsäure-Dampf, von dem im folgenden noch einzelne weitere Punkte angegeben seien (Roozeboom).

	p	c	p	c	p	c
-25^0	100	2,056	140	2,120	300	2,268
-20^0	130	2,056	180	2,120	375	2,267
-15^0	175	2,056	250	2,119	470	2,266
$-11,3^0$	216	2,055	310	2,118	570	2,265
-5^0	298	2,055	430	2,117	730	2,264
0^0	380	2,054	540	2,116	—	—

Sobald bei entsprechenden Druck- und Temperaturverhältnissen das Existenzgebiet des flüssigen Bromwasserstoffs erreicht wird, verliert das bivariante System infolge Auftretens der neuen Phase (HBr flüssig, mit Wasser

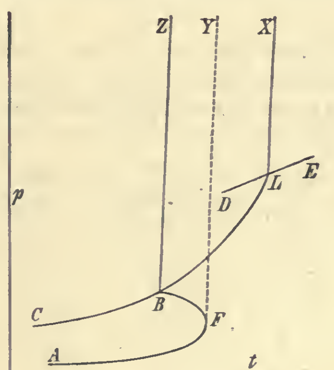


Fig. 3. System $HBr + H_2O$.

gesättigt) neben der gesättigten wässerigen HBr-Lösung und ihrem Dampfe eine Freiheit, und wird infolgedessen monovariant. Die zugehörige p-t-Kurve (EL in Fig. 3) ist nun zwar in ihrem Verlaufe nicht bekannt, wohl aber ihr unteres Ende L, das durch Bildung einer neuen, vierten Phase, des festen Bromwasserstoffmonohydrats ($HBr \cdot H_2O$), zu einem Quadrupelpunkt wird.

Das aus HBr und H_2O aufgebaute System, dessen Zustandsveränderungen durch Fig. 3 in der p-t-Ebene dargestellt sind, spielt in der Geschichte der

Phasentheorie eine erhebliche Rolle, indem die durch die mühevollen und erkenntnisreichen Arbeiten Roozebooms[338]) ermöglichte Klärung dieser Angelegenheit zur allgemeinen Lehre von den heterogenen Gleichgewichten wesentlich beitrug. Roozeboom selbst gelangte bei der experimentell großen Schwierigkeit dieser Untersuchung erst nach mehrfachen Fehlgriffen zur richtigen Deutung der hier obwaltenden Verhältnisse, die im folgenden an der Hand der Skizze wiedergegeben seien.

Wir beginnen mit dem Existenzgebiet von Dihydrat, $HBr \cdot 2H_2O_{fest}$, das längs der Kurve AFB neben wässeriger HBr-Lösung und HBr-H_2O-haltigem Dampf existiert. Längs des Astes AF dieser Kurve ist das Dihydrat im Gleichgewichte mit einer Lösung, die weniger HBr enthält als das Hydrat, beim Ausscheiden des Hydrats verdünnt sich mithin die Lösung, und daher muß die Gleichgewichtskonzentration mit zunehmender Temperatur ansteigen; gleichzeitig wächst der Druck. Beim Punkte F (— 11,3° C; 525 mm Druck) haben Hydrat und Lösung gleiche Zusammensetzung, das Hydrat vermag hier unverändert in die Lösung überzugehen, verhält sich also wie ein einheitlicher Stoff beim Schmelzen; auch läßt sich dieser Schmelzpunkt des Dihydrats, da der Druck unterhalb einer Atmosphäre liegt, im offenen Gefäß beobachten.

Von F angefangen, enthält die an Dihydrat gesättigte Lösung mehr HBr als der Bodenkörper, sie konzentriert sich mithin beim Erstarren, und die Gleichgewichtstemperatur muß daher mit wachsender Konzentration und wachsendem Drucke sinken (Kurvenast FB) bis B (— 15,5°; 2½ Atm.), wo das Monohydrat als neue Phase auftritt. Von F an wird also die Lösungskurve rückläufig, und es gehören daher zwischen den Temperaturen — 11,3° und — 15,5° zu jeder Temperatur zwei gesättigte Lösungen von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenem Drucke. Bei Drucken unterhalb AF und oberhalb FB ist festes Dihydrat nicht existenzfähig. Die nachstehende Tabelle gibt den Verlauf dieser interessanten Lösungskurve im einzelnen wieder:

Löslichkeitskurve AFB von $HBr \cdot 2H_2O$ unter dessen eigenem Dampfdruck, oder Gefrierpunktskurve wässeriger HBr-Lösungen (unter ihrem eigenen Dampfdruck) mit **Dihydrat** als Erstarrungsprodukt.

Temp. °C	Dampfdruck	Konzentration g HBr auf 1 g H_2O	Mole HBr auf $2H_2O$	Atm.
— 25°	0,1 cm Hg	1,755	0,78	
— 21,8	1 „ „	—	—	
— 18,9	3 „ „	1,855	0,84	
— 16,8	6 „ „	—	—	
— 14,6	12 „ „	2,000	0,891	
— 13,0	22 „ „	—	—	
— 12,4	28 „ „	—	—	Punkt F
— 12,0	34 „ „	2,138	0,952	Schmelz-
— 11,6	44 „ „	—	—	punkt des
— 11,3	**52,5** „ „	**2,244**	**1,0**	Dihydrats
— 11,5	1 Atm.	2,352	1,048	unter seinem
— 12,0	1¼ „	2,430	1,083	Dampfdruck
— 12,6	1½ „	2,486	1,107	(52,5 cm)
— 13,3	1¾ „	—	—	
— 14,0	2 „	2,638	1,175	
— 14,8	2¼ „	—	—	
— 1,55	**2½** „	**2,750**	**1,225**	Punkt B

Die Kurve AFB kennzeichnet die Verhältnisse, unter welchen das Dihydrat mit der betreffenden Lösung unter seinem eigenen Dampfdrucke, also unter dem niedrigst zulässigen Drucke, bestehen kann. Verschwindet die Gasphase, so wird das System bivariant, und es gehören zu jeder Konzentration (z. B. für die Zusammensetzung $HBr:H_2O = 1:2$) der Schmelzkurve ganz analoge Drucktemperaturkurven (z. B. FY) für das Zusammenbestehen von Hydrat und Lösung; in ihrer Gesamtheit stellen sie eine krumme Fläche dar, die als Drucktemperaturkonzentrationsfläche das unvollständige heterogene Gleichgewicht zwischen den beiden kondensierten Phasen Dihydrat und Lösung repräsentiert; ihre untere Begrenzungslinie, auf die Zeichnungsebene projiziert, gibt die Kurve AFB. Für jede dieser Schmelzkurven, die alle rechtsläufig sind, da die Auflösung (Schmelzung) sich unter Volumvergrößerung vollzieht, gilt naturgemäß die Clausius-Clapeyronsche Gleichung; für FY, das erste Beispiel der Schmelzkurve eines zusammengesetzten dissoziierbaren Stoffes, erhielt Roozeboom:

p	t	$\frac{dt}{dp}$
3/4 Atm.	—11,3°	
		0,012
25 „	—11,0°	
		0,016
50 „	—10,6°	
		0,016
100 „	—9,8°	
		0,013
200 „	—8,5°	
	Mittel	0,014

während sich aus der Schmelzwärme des Hydrats (3045 cal) und der Volumvergrößerung beim Schmelzen $dt/dp = 0{,}0135$ berechnet.

Das Dihydrat ist eine weiße kristallinische Masse von der Dichte 2,11 bei —15° (Roozeboom); seine Bildungswärme aus HBr-Gas und Wasser beträgt nach Roozeboom 16920 cal (bei —15°). Berthelot[339]), der das Dihydrat durch Sättigen von Wasser mit HBr zuerst dargestellt hat, gibt für die Bildungswärme des flüssigen Hydrats, d. i. also der Lösung von der Zusammensetzung $HBr \cdot 2H_2O$, 14200 cal an; dieser Wert muß um den Betrag der Schmelzwärme von der Bildungswärme des festen Hydrats verschieden sein, was ungefähr zutrifft; beide Werte als übereinstimmend anzunehmen, wie Berthelot[340]) vermeint, ist irrtümlich.

Punkt B (—15,5°, 2 1/2 Atm.) ist, wie bereits bemerkt, durch das Auftreten eines neuen Hydrats, des Monohydrats, $HBr \cdot H_2O$, charakterisiert. Demgemäß liegt hier ein eutektischer oder Quadrupelpunkt vor, in welchem die beiden festen Hydrate $HBr \cdot H_2O_{fest}$ und $HBr \cdot 2H_2O_{fest}$ mit Lösung (1,225 Mole HBr auf $2H_2O$) und Dampf koexistieren, und in den außer AFB die Gleichgewichtskurven BC für Dihydrat, Monohydrat und Dampf, BL für Monohydrat, Lösung und Dampf und BZ für Dihydrat, Monohydrat und Lösung einmünden.

Dampfdruckkurve BC über den beiden Hydraten.

t° C	p mm Hg	t° C	p mm Hg	
—28,5	760	—20	1310	
—26	850	—18	1560	
—24	960	—16	1840	
—22	1110	**—15,5**	**1950**	Punkt B.

Löslichkeitskurve BL von $HBr \cdot H_2O$ unter dessen eigenem Dampfdruck, oder Gefrierpunktskurve wässeriger HBr-Lösungen (unter ihrem eigenen Dampfdruck) mit **Monohydrat** als Erstarrungsprodukt.

t^0 C	p Atm.	Mole HBr auf 1 Mol H_2O	Mole H_2O auf 1 Mol HBr	
— 15,5	2½	0,61	1,64	
— 14,0	3	0,62	1,62	
— 8,7	5	0,66	1,52	
— 5,4	7	0,72	1,39	
— 4,7	8	0,755	1,33	
— 3,3	**10½**	**0,83**	1,21	Punkt L.

Die Lösung ist ärmer an HBr als das Hydrat, also muß die Konzentration mit zunehmender Temperatur steigen, während gleichzeitig auch der Dampfdruck anwächst. Noch bevor aber die Lösung die Zusammensetzung 1 HBr auf 1 H_2O erreicht, tritt beim Punkte L Ausscheidung von flüssigem HBr ein (vgl. S. 277), so daß also der wahre Schmelzpunkt von $HBr \cdot H_2O$ nicht erreicht werden kann.

Kurve BZ stellt die Schmelzdrucklinie des Hydratgemisches dar; es ist von ihr bloß bekannt, daß sie etwas nach rechts geneigt ist, da sich die Schmelzung unter Volumvergrößerung vollzieht.

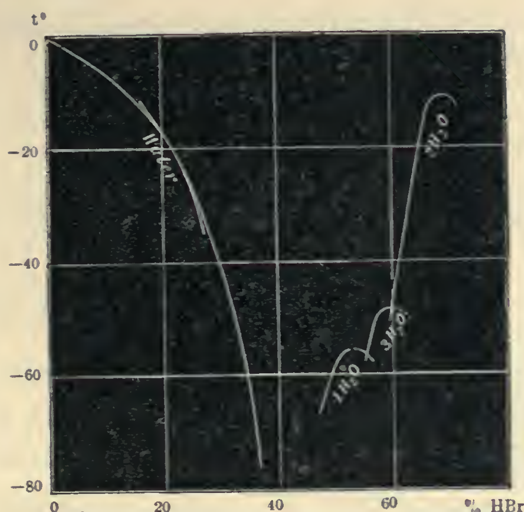
Im Quadrupelpunkt L (— 3,3°, 10½ Atm.) koexistiert $HBr \cdot H_2O_{fest}$ mit an Wasser gesättigtem verflüssigtem HBr, wässeriger HBr-Lösung (0,83 Mole HBr auf 1 H_2O) und Dampf. Von den drei weiteren hier einmündenden Kurven wurde LE bereits besprochen (S. 277), ist aber ebensowenig bekannt wie LD (Monohydrat, flüssiger HBr, Dampf), während die Schmelzdruckkurve LX, auf welcher das Monohydrat mit seinen beiden gegenseitig gesättigten, flüssigen Komponenten im Gleichgewicht ist, wie folgt verläuft:

t^0 C	— 3,3	— 2,4	— 1,6	— 0,9	— 0,3	+ 0,3
Atm.	10½	50	100	150	200	250

Das feste Monohydrat, von Roozeboom entdeckt, hat ein dem Dihydrat sehr ähnliches Aussehen und bildet sich aus diesem, gemäß obigen Ausführungen, bei hohen Drucken und tiefen Temperaturen, unter starken Verzögerungserscheinungen, die indessen in Gegenwart von Lösung ausbleiben.

Außer den genannten Hydraten findet sich in der Literatur noch eine Reihe anderer, angeblich in Lösung vorkommender Hydrate genannt (Berthelot, Roscoe), deren Annahme jedoch zum größten Teil auf falsche Auslegung gewisser Eigenschaften einzelner Bromwasserstofflösungen zurückzuführen ist (vgl. S. 286). Hingegen erscheinen die von Pickering[341] durch Verfolgung der Gefrierpunktslinie gefundenen und zur Kristallisation gebrachten Hydrate $HBr \cdot 3H_2O$ und $HBr \cdot 4H_2O$ sichergestellt. Ihre Existenz ergibt sich, gleich der der vorgenannten Hydrate, wieder aus den Extrempunkten und den Unstetigkeiten der in der Richtung zu geringerem HBr-Gehalt weiterverfolgten Temperaturkonzentrationskurve; diese wird durch Figur 4 und die nachstehenden Zahlenreihen verdeutlicht.

Nach diesem Befund weist also das System $HBr + H_2O$ noch zwei weitere (im ganzen also vier) Quadrupelpunkte (bei etwa — 47,9° und — 56,8°) auf (bei der geringen Abhängigkeit vom Druck können die wohl bei Atmosphärendruck beobachteten kryohydratischen Punkte als mit den Quadrupelpunkten zusammenfallend angesehen werden). Ähnlich wie beim Monohydrat ist auch



Erstarrungskurven von HBr-Lösungen.

Fig. 4.

Löslichkeitskurve von $HBr \cdot 3H_2O$ und $HBr \cdot 4H_2O$, oder Gefrierpunktskurve wässeriger HBr-Lösungen mit **Trihydrat, Tetrahydrat** und **Eis** als Erstarrungsprodukten.

t°	Konzentration Gewichts-Proz. HBr	Mole H_2O auf 1 Mol HBr
$HBr \cdot 3H_2O$ als Bodenkörper.		
— 47,9	59,517	3,05
— 48,4	58,415	3,19
— 49,8	57,553	3,32
— 51,8	56,550	3,46
— 54,6	55,699	3,57
$HBr \cdot 4H_2O$ als Bodenkörper.		
— 56,8	54,772	3,71
— 56,3	53,932	3,84
— 55,7	52,986	3,99
— 56,3	52,066	4,15
— 56,7	50,935	4,40
— 57,6	49,714	4,55
— 62,2	48,395	4,80
— 66,5	47,069	5,05

t°	Gewichts-Proz. HBr
Eis als Bodenkörper.	
— 64,8	35,755
— 59,4	34,692
— 53,3	33,243
— 46,6	31,583
— 41,8	20,216
— 37,3	28,897
— 32,7	27,301
— 26,6	24,812
— 24,1	23,637
— 20,7	21,712
— 17,5	19,940
— 14,5	17,993
— 10,7	15,882
— 9,3	13,749
— 6,8	11,202
— 3,0	6,396
— 1,5	3,490

Zwischen 47 und 38 Proz. HBr konnte die Lage des Gefrierpunktes nicht festgelegt werden.

beim Trihydrat der Schmelzpunkt infolge vorzeitigen Auftretens von Dihydrat nicht erreichbar, kann aber, wie insbesondere aus der 3. Spalte vorstehender Tabelle ersichtlich ist, durch geringfügige Extrapolation auf etwa $-47{,}5^0$ geschätzt werden; der Schmelzpunkt des Tetrahydrats liegt, wie aus der Tabelle unmittelbar ersichtlich ist, bei $-55{,}8^0$.

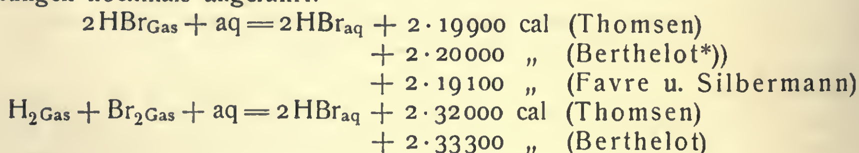
Die bisher sichergestellten Hydrate des Bromwasserstoffs sind in folgender Übersicht zusammengestellt:

Formel	Existenzgebiet				Schmelzpunkt
	Temperaturgrenzen °C	Druckgrenzen	Konzentrationsgrenzen der koexistierenden wässerigen HBr-Lösung. Mole H_2O auf 1 Mol HBr	Auftretende Phase	
Monohydrat $HBr \cdot H_2O$	−3,3 bis −15,5	10½ Atm. bis 2½ Atm.	1,21 bis 1,64	Flüssiger HBr Dihydrat	nicht erreichbar
Dihydrat $HBr \cdot 2H_2O$	−15,5 bis −11,3 −11,3 bis −47,9	2½ Atm. ?	1,64 bis 3,05	Monohydrat Trihydrat	−11,3°
Trihydrat $HBr \cdot 3H_2O$	−47,9 bis −56,8	? ?	3,05 bis 3,71	Dihydrat Tetrahydrat	(extrapoliert) −47,5°
Tetrahydrat $HBr \cdot 4H_2O$	−56,8 bis −55,8 −55,8 bis ?	? ?	3,71 bis ?	Trihydrat ?	−55,8°

Außerdem vermutet Pickering die Existenz eines Pentahydrats, ohne daß allerdings bisher ein einwandfreier phasentheoretischer Anhaltspunkt hierfür vorliegt; er führt als Hauptargumente an, daß die HBr-Lösung, die der Zusammensetzung $HBr \cdot 5H_2O$ (47,4 Proz. HBr) entspricht, ihre Zusammensetzung beim Kochen innerhalb weiter Druckgrenzen (750 bis 1950 mm) nur ganz geringfügig (um 1 Proz.) ändert, und daß fernerhin die Analogie zu HCl die Bildung von Pentahydrat wahrscheinlich macht.

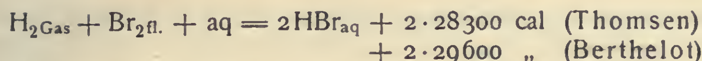
Die in vorstehende Fig. 4 eingezeichnete Gefrierpunktskurve mit Eis als Bodenkörper scheint in der Gegend zwischen 25 und 30 Proz. HBr eine Unstetigkeit aufzuweisen, deren Bedeutung noch nicht klar ist. Nach Topsoë[342]) und Pickering zeigt auch die Dichte der wässerigen HBr-Lösung an dieser Stelle Unregelmäßigkeiten (Unstetigkeit?). Topsoë führt dies auf die Bildung eines hohen Hydrats ($11H_2O$) zurück. Liegt nun aber wirklich ein Knickpunkt in der Kurve vor, so müßte an dieser Stelle auch die Natur des ausfrierenden Stoffes sprunghaft wechseln. Dies steht aber im Widerspruch mit der Angabe Pickerings, daß längs der ganzen Kurve Eis ausfriert; die Angelegenheit bedarf also der Aufklärung.

Bromwasserstoffsäure, (HBr_{aq}). Für die Bildungswärme von Bromwasserstoffsäure (vgl. S. 270) seien die folgenden thermochemischen Gleichungen nochmals angeführt:



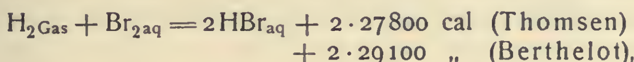
$2HBr_{Gas} + aq = 2HBr_{aq} + 2 \cdot 19900$ cal (Thomsen)
$+ 2 \cdot 20000$ „ (Berthelot*))
$+ 2 \cdot 19100$ „ (Favre u. Silbermann)
$H_{2\,Gas} + Br_{2\,Gas} + aq = 2HBr_{aq} + 2 \cdot 32000$ cal (Thomsen)
$+ 2 \cdot 33300$ „ (Berthelot)

*) Getrocknetes Gas gibt dieselbe Wärmetönung wie mit Wasserdampf gesättigtes Gas (Berthelot).



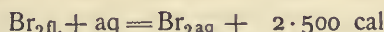
$$H_{2\,Gas} + Br_{2\,fl.} + aq = 2\,HBr_{aq} + 2 \cdot 28300 \text{ cal (Thomsen)}$$
$$+ 2 \cdot 29600 \text{ „ (Berthelot)}$$

und



$$H_{2\,Gas} + Br_{2\,aq} = 2\,HBr_{aq} + 2 \cdot 27800 \text{ cal (Thomsen)}$$
$$+ 2 \cdot 29100 \text{ „ (Berthelot),}$$

sofern



$$Br_{2\,fl.} + aq = Br_{2\,aq} + 2 \cdot 500 \text{ cal}$$

angenommen wird (Ostwald).

Die Lösungswärme von HBr-Gas bei Bildung konzentrierter Säure ist naturgemäß um den Betrag der entsprechenden Verdünnungswärme kleiner. In der folgenden Tabelle nach Roozeboom[335] sind die Lösungswärmen von 1 Mol HBr in n Molen H_2O, sowie die Verdünnungswärmen der so gebildeten Lösungen bei Verdünnung bis zum Verhältnis $HBr + 200\,H_2O$ verzeichnet; diese letztere Konzentration stellt bereits eine „ideale" Lösung dar, deren weitere Verdünnung praktisch ohne Wärmetönung erfolgt.

n	Lösungswärme cal	Verdünnungswärme 15° C cal	n	Lösungswärme cal	Verdünnungswärme 15° C cal
0	0	20 000	4	17 300	2700
1,84	13 260	6740	5	17 900	2100
2,00	13 920	6080	6	18 400	1600
2,25	14 650	5350	7	18 800	1200
2,50	15 200	4800	8	18 900	1100
3,00	16 150	3850	10	19 000	1000

Für verdünntere Lösungen liegen sehr genaue Messungen der Lösungswärmen (y) von Thomsen[343]) vor, die E. Bose[344]) durch die Interpolationsformel darstellte:

$$y = 643{,}34335\,x - 7{,}344342\,x^2 + 0{,}02919380\,x^3,$$

wo x die Gewichtsprozente Wasser bedeutet.

n Mole H_2O auf 1 Mol HBr	Gewichtsprozente H_2O x	Wärmetönung y		Δ
		gef. nach Thomsen	ber. nach Bose	
3	40,03	15 910	15 916	+ 6
5	52,66	17 620	17 775	+ 155
6	57,19	18 250	18 232	— 18
10	69,01	19 100	19 014	— 86
20	81,65	19 470	19 458	— 12
50	91,74	19 820	19 750	— 70
100	95,72	19 910	19 893	— 17
500	99,09	19 940	20 040	+ 100
∞	100,00	—	20 084	—

Hieraus ergibt sich die differentiale Verdünnungswärme, d. i. die Wärmetönung beim Hinzubringen von 1 Mol H_2O (= 18,02 g) zu einer unendlich großen Menge Lösung, die x Gewichtsprozente Wasser enthält:

$$\frac{dy}{dn} = (1{,}4348 - 0{,}032755\,x + 0{,}00019530\,x^2)\,(100 - x)^2.$$

Eine von Berthelot[336]) für die Verdünnungswärme aufgestellte Interpolationsformel gibt die Versuchsresultate wenig befriedigend wieder.

Die Ionisationswärme der Bromwasserstoffsäure berechnet Arrhenius[345]) nach der van't Hoffschen Formel zu —1617 cal (35° C).

Die Neutralisationswärme gegenüber starken Basen wurde übereinstimmend mit der aller starken Säuren zu rund 13700 cal gefunden (Thomsen[346])).

Die spezifische Wärme einiger Lösungen der Zusammensetzung $HBr \cdot nH_2O$ findet sich in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt (Roozeboom[338])); sie weist in der Nähe der Lösung $HBr + 2H_2O$ ein Minimum auf.

n	Spezifische Wärme	n	Spezifische Wärme
1,84	0,3827	4,92	0,4711
2,00	0,3553	5,67	0,5005
2,48	0,3524	7,01	0,5397
2,72	0,3608	10	0,6154
2,92	0,3742	20	0,7641
4,01	0,4340	50	0,8876
4,65	0,4646	100	0,9402
4,85	0,4694	200	0,9688

Tolloczko und M. Meyer[338a]) geben die spezifische Wärme der 25 proz. Säure zu 0,715 an.

Das spezifische Gewicht der wässerigen Säure wurde von Topsoë[342]), Biel[347]), Wright[348]), Pickering[341]) bestimmt; die wohl genauesten und zuverlässigsten Zahlen des letzteren Forschers seien hier wiedergegeben.

Dichten wässeriger HBr-Lösungen bei 15°, bezogen auf Wasser von 4° C.

Gewichtsprozente HBr	D_4^{15}	Gewichtsprozente HBr	D_4^{15}
0	0,999 126	52,723	1,567 934
5,4590	1,038 674	53,936	1,587 476
10,2258	1,075 679	54,813	1,601 491
18,8511	1,122 792	55,701	1,616 653
20,5357	1,165 279	56,458	1,628 475
25,7661	1,216 692	57,691	1,651 415
31,4824	1,278 364	58,798	1,669 405
34,7356	1,316 402	59,478	1,681 383
39,3818	1,374 466	60,507	1,700 394
41,2954	1,400 219	61,545	1,720 028
42,9777	1,423 322	62,310	1,733 345
44,7985	1,449 141	63,465	1,752 372
46,986	1,479 224	63,931	1,762 986
48,987	1,509 520	65,185	1,784 496
51,494	1,548 080		

Graphisch aufgetragen, erhält man eine gegen die Konzentrationsachse konvex verlaufende Kurve, die in der Gegend der den verschiedentlichen Hydraten entsprechenden Zusammensetzungen besonders starke Krümmungen zeigen soll, aus denen sich vielleicht auch Unstetigkeiten herauskonstruieren lassen (Pickering[341]), Topsoë[342])). Die Messungen sind aber hierfür nicht genau genug. Theoretisch liegt für derartige Sprünge in der Konzentrations-

abhängigkeit der Dichte kein zureichender Grund vor, und so wird die Dichtekurve bis zum Nachweis des Gegenteils wohl als stetig anzunehmen sein.

Bromwasserstoffsäure ist, wie schon aus den oben angeführten thermischen Angaben folgt, eine starke Säure, die, infolge ihrer starken elektrolytischen Dissoziation, der Salzsäure an Leitfähigkeit, an katalysierender und invertierender Wirkung bei gleichen Konzentrationen nahe gleichkommt (Ostwald[349]). Ja, nach einem Vergleich mit der ceteris paribus geringeren Äquivalentleitfähigkeit von HCl, dessen Cl′-Ion fast die gleiche Beweglichkeit wie Br′-Ion hat, und nach einem weiter unten (S. 287) angeführten Argument, betreffend den HBr-Dampfdruck, will es fast scheinen, daß Bromwasserstoffsäure noch stärker dissoziiert sei als Salzsäure.

Die nachfolgende Zusammenstellung der spezifischen ($\varkappa$) und der molekularen Leitfähigkeit (Λ) von Bromwasserstoffsäure verschiedener Konzentration (v = Liter/Mol; η = g-Äquiv./ccm; p = Gewichtsprozente) gibt einen Einblick in ihre Dissoziationsverhältnisse (vgl. auch Nachtrag!).

25°. (Ostwald[349, 350]).

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
Λ	364	377	385	391	398	402	405	405	406	405

18°. (Kohlrausch[350, 351]).

p	1000 η	spez. Gew. D_4^{15}	$\varkappa_{18}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22}$
5	0,637	1,0322	0,1908	299,5	0,0152
10	1,318	1,0669	0,3549	269,3	0,0152
15	2,046	1,1042	0,4940	241,5	0,0150

Als Summe der Beweglichkeiten ergibt sich für 18°

$$\Lambda_\infty^{18^\circ} = u_\infty^{18^\circ} + v_\infty^{18^\circ} = 67,0 + 315 = 382$$

mit einem Temperaturkoeffizienten, berechnet aus dem der Einzelbeweglichkeiten,

$$\alpha_{18^\circ} = \frac{67,0 \cdot 0,0212 + 315 \cdot 0,0154}{67,0 + 315} = 0,0164.$$

Der Diffusionskoeffizient von HBr in verdünnter wässeriger Lösung ist im Hinblick auf die nahe gleich großen Beweglichkeiten der bezüglichen Anionen von dem der Salzsäure und Jodwasserstoffsäure nicht wesentlich verschieden (Graham[352]), J. H. Long[353])); er berechnet sich nach der bekannten Nernstschen[354]) Diffusionsformel für 18° zu

$$D = 0,044\,85 \frac{u\,v}{u + v} = 2,48 \text{ cm}^2/\text{Tag}.$$

Ein von Umoff[355]) experimentell gefundener Wert für den Koeffizienten kann wegen der Anwendung einer etwas abgeänderten Diffusionsgleichung hiermit nicht unmittelbar verglichen werden.

Die innere Reibung normaler Bromwasserstofflösung bei 25°, die des Wassers bei 25° = 1 gesetzt, beträgt 1,0320 (Reyher[356])); ihre Abhängigkeit von der Konzentration x folgt der Arrheniusschen Exponentialformel $\eta_x = A^x$, wo A = 1,0378.

Die relative, scheinbare Kompressibilität von HBr-Lösungen, das ist ihre Kompressibilität abzüglich der Kompressibilität des Piezometermaterials, verglichen mit der des Wassers, wurde von Röntgen und Schneider[357])

bestimmt, welche bei 18° C die Kompressibilität einer 10,77 prozentigen Lösung mit der Dichte 1,0781 zu 0,960, die einer 5,23 prozentigen Lösung mit der Dichte 1,0368 zu 0,981 fanden.

Die Steighöhen von HBr in wässeriger Lösung in Filtrierpapier fand Zd. H. Skraup[358]) nahe gleich denen der übrigen starken Säuren äquivalenter Konzentration.

Konzentrierte HBr-Lösungen zeigen ein abnorm hohes magnetisches Drehungsvermögen (W. H. Perkin[359])), das mit zunehmender Verdünnung bis zur Zusammensetzung 6 bis 7 Mole H_2O auf 1 Mol HBr wächst und dann konstant bleibt; über seinen Zusammenhang mit der elektrolytischen Dissoziation der Bromwasserstoffsäure vgl. Schwers[360a]).

Die Molekularrefraktion von HBr in wässeriger Lösung setzt sich additiv aus der ihrer Komponenten zusammen; sie beträgt 20,63 (Gladstone[360b])).

Die Kurve der Siedepunkte von Bromwasserstoffsäuren verschiedener Konzentration für Atmosphärendruck, von Roozeboom[361]) teilweise bestimmt, zeigt bei 126° ein Maximum; dort müssen also nach allgemeinen phasentheoretischen Überlegungen Dampf und Lösung gleiche Zusammensetzung haben (47,8 Proz. HBr), wie dies zuerst von Bineau[362]), dann von Topsoë[342]), Champion und Pellet[363]) und insbesondere von Roscoe[364]) beobachtet und näher untersucht worden ist. Wässerige HBr-Lösungen verschiedenster Konzentration hinterlassen beim Sieden unter (konstantem) Atmosphärendruck schließlich einen bei 126° konstant siedenden Rückstand, der sich in dieser Hinsicht wie ein einheitlicher Stoff verhält. Diese Beobachtung hatte in der Tat zu der falschen Annahme eines hier vorliegenden Hydrats ($HBr \cdot 5H_2O = 47,3$ Proz. HBr) geführt, bis Roscoe im Verhalten bei Druckänderung, Calm[365]) in Dichtebestimmungen, Berthelot[366]) in thermochemischen Messungen ebenso viele Anhaltspunkte für die Nichtexistenz einer derartigen Verbindung in der betreffenden Lösung auffanden. Derzeit ist die Sachlage auch theoretisch völlig geklärt. Das Maximum der Siedepunktkurve verschiebt sich bei steigenden Drucken in der Richtung zur weniger flüchtigen Komponente, dem Wasser, wie aus folgenden Zahlen (Roscoe) zu ersehen ist:

Druck mm Hg	Konstanter Siedepunkt	Prozent HBr in der konstant siedenden Lösung
?*)	16°	51,7 Proz.
?*)	100°	49,4 „
760	126°	47,8 „
1952	153°	46,3 „

*) In den ersten zwei Versuchsreihen wurde der konstant siedende Rückstand nicht durch Destillieren, sondern mittels Durchleitens eines Luftstromes bei konstanten Temperaturen, 16° und 100°, erhalten; daher sind die zugehörigen Drucke von $HBr + H_2O$ nicht bestimmt worden.

Chemisches Verhalten von Bromwasserstoffsäure. Die meisten Metalle werden von Bromwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink wurde von Spring und van Aubel[367a]) zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht, nach der Zink sich in HBr bei weitem rascher löst als in HCl oder HJ,

indem die „Induktionsperiode" dort wesentlich kürzer ist als hier; eine befriedigende Deutung konnte nicht gegeben werden. Auflösung von Marmor in Bromwasserstoffsäure (Spring[367b]) zeigt diese Besonderheit nicht. Die Lösungsgeschwindigkeit von Chrom wurde von Döring[367c]) untersucht; daß passives Chrom in Berührung mit HBr aktiviert wird (Hittorf[367d])), ist eine Erscheinung, die HBr mit anderen starken Säuren (HCl, HJ usw.) gemein hat.

Von den Metalloidreaktionen sei die Einwirkung auf Phosphor in der Hitze und insbesondere bei Druck unter Bildung von phosphoriger Säure und Phosphoniumbromid PH_4Br[367e, 367f]) und die Zersetzung konzentrierter HBr-Lösungen durch Sauerstoff bei Belichtung genannt[368]); über die Lage des bezüglichen Brom-Sauerstoff-Gleichgewichts siehe S. 276. Durch Radiumemanation wird Bromwasserstoffsäure, wahrscheinlich infolge primärer Bildung von H_2O_2, rasch zersetzt[298a]).

Daß Bromwasserstoffsäure reichlich Brom zu lösen imstande ist, ergibt sich aus der schon oben (S. 256ff.) erörterten Eigenschaft des Bromions, Brom zu addieren. Aus Dampfspannungsmessungen fand Richter-Rjewskaja[369]), daß scheinbar homogene, konzentrierte Brombromwasserstofflösungen in einem gewissen Konzentrationsintervalle heterogen sind, indem sie Brom als Emulsion enthalten, die sich durch Zentrifugieren trennen läßt.

Brom- und HBr-Dampfspannungen über HBr_3-Lösungen wurden auch von Bodenstein und Geiger[162]) zwecks der S. 272 erwähnten Gleichgewichtsermittlung gemessen. Die Tension des Broms p_{Br_2} ist bei ein und derselben Bromwasserstoffkonzentration (HBr) dem titrierbaren Brom (Br) proportional, steigt aber mit steigender Säurekonzentration, während man nach dem Massenwirkungsgesetz das Gegenteil erwarten sollte; die Autoren schreiben dies dem Aufhören der gewöhnlichen Gesetzmäßigkeiten in den hohen Konzentrationsgebieten zu. Die nachfolgende Tabelle gibt einige Werte wieder:

30° C.

HBr (g/ccm)	Br (g/ccm)	p_{HBr} (mm Hg)	p_{Br_2} (mm Hg)
0,9291	0	14,2	0
0,9291	0,00374	13,2	0,333
0,9291	0,00891	12,2	0,771
0,8250	0	2,26	0
0,8250	0,00366	2,26	0,265
0,8250	0,00833	2,27	0,646
0,7849	0	1,20	0
0,7849	0,00447	1,20	0,285
0,7849	0,01332	1,16	0,953

Zum Vergleich mit HCl sei erwähnt, daß bei 30° eine etwa 6fach normale HBr-Lösung eine HBr-Tension von der Größenordnung 10^{-3} mm aufweist, während über einer gleich konzentrierten HCl-Lösung nach Dolezalek[310]) die Partialtension von HCl etwa 0,5 mm beträgt, ein Verhalten, das (wenn auch nicht zwingend) die Bromwasserstoffsäure noch stärker dissoziiert erscheinen läßt als Salzsäure (vgl. S. 285).

Über die Löslichkeit von $BaSO_4$ in wässeriger HBr-Lösung liegt eine Notiz von Haslam[370a]) vor.

Darstellung von Bromwasserstoffsäure und von Bromwasserstoffgas. Die Darstellungsweisen von HBr lassen sich in vier Hauptgruppen zusammenfassen (Sommer[370]):

a) Direkte Bildung aus Brom und Wasserstoff;

b) Zersetzung von Wasserstoffverbindungen, wie H_2S, HJ, NH_3 oder Kohlenwasserstoffverbindungen, durch Brom;

c) Zersetzung von Brommetalloidverbindungen durch Wasser;

d) Zersetzung von Metallbromiden durch Wasser.

Gruppe a) wurde schon oben erörtert (S. 275). Besonders reinen, für Atomgewichtsbestimmungen geeigneten Bromwasserstoff erhielten Baxter, Coffin und Jones[321]) dadurch, daß sie durch auf 40—44^0 erwärmtes, zweimal aus konzentrierter KBr-Lösung abdestilliertes Brom reinen Wasserstoff leiteten (KBr war hergestellt aus Brom und Kaliumoxalat) und die Dämpfe über heißen Platinasbest streichen ließen; der in reinem Wasser aufgefangene HBr wurde zur Entfernung von Jod zweimal mit Brom und einmal mit umkristallisiertem $KMnO_4$ gekocht und die Säure schließlich in Quarzgefäßen überdestilliert.

Die Darstellungsweisen nach Gruppe b) beruhen zunächst auf Entladung von Anionen durch Brom, die durch die gegenseitige Lage der elektrolytischen Potentiale bestimmt ist. Die Normalpotentiale von Schwefel und Brom liegen etwa so weit auseinander, wie diejenigen von Quecksilber und Zink; daher wird Schwefelwasserstoff durch Brom so gut wie vollständig zersetzt. Läßt man H_2S durch mit Wasser überschichtetes Brom streichen, so erhält man H_2S-freien Bromwasserstoff; die mitgeführten Bromdämpfe können durch Phosphor zurückgehalten werden; der Schwefel scheidet sich als Pulver aus und gibt zur Bildung von flüssigem Bromschwefel Veranlassung (Rammelsberg[371]), Recoura[372]), A. Naumann[373])). Auch trockener Schwefelwasserstoff setzt sich mit trockenem Brom rasch und vollständig in HBr und flüssigen Bromschwefel um; auf diesen letzteren, der allmählich in eine undurchsichtige, zähe und schließlich fast dunkelgelbe Masse übergeht, wirkt Schwefelwasserstoff nur sehr träge ein.

Leitet man einen Strom trockenen Jodwasserstoffs durch Brom, so wird Bromwasserstoffgas frei, der gleichfalls mit Brom beladen ist (Hautefeuille[374])).

Hierher gehören weiter jene Methoden, nach denen sich HBr aus Brom durch Reduktionsmittel in wässeriger Lösung, also gleichsam durch Sauerstoffverdrängung aus H_2O bei Gegenwart von Sauerstoffzehrern, bildet. Als Reduktionsmittel eignet sich vorzüglich SO_2, welches die Herstellung besonders reinen Bromwasserstoffs ermöglicht (Ascott[375])). Bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Brom in Gegenwart einer damit gesättigten Lösung von HBr trennt sich die Flüssigkeit infolge der Bildung von H_2SO_4 in zwei Schichten, deren untere aus Brom, deren obere aus Brom- und HBr-haltiger Schwefelsäure besteht, aus der durch Destillation Bromwasserstoff erhalten werden kann (Léger[376])). Wie durch SO_2, so wird Brom auch durch Natriumsulfit, Natriumthiosulfat[378]), Calciumhypophosphit[379]) und ähnliche Reduktionsmittel zu HBr reduziert, ohne daß aber diese Herstellungsmethoden besonders empfohlen werden könnten[380]).

Eine große Zahl weiterer Darstellungsarten von HBr ist der organischen Chemie entlehnt, indem HBr unter mannigfaltigen Bedingungen bei Einwirkung von Brom auf H-haltige organische Stoffe entsteht. Als solche wurden

vorgeschlagen: Paraffin[363, 381]), Lösung von α-Naphthalin in o-Xylol[382]), Benzol oder Toluol[383]), Copaivaöl[384]), Anthracen u. a. m. Die Reinigung des entweichenden Gases von mitgerissenem Brom geschieht hier, wie in den meisten anderen Fällen, zweckmäßig durch vorgelegten feuchten Phosphor; dies führt zu der

dritten und wichtigsten Gruppe c) der Verfahren zur Bromwasserstoffgewinnung, die auf Hydrolyse solcher Brommetalloidverbindungen beruhen, bei denen Brom negativer Bestandteil ist (dies ist fast durchweg der Fall; vgl. S. 293), und die durch Wasser nach dem Schema



$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr$$

hydrolysiert werden. Bromphosphor erweist sich hierzu am geeignetsten und ist unter mannigfaltig abgeänderten Versuchsbedingungen der hauptsächlichste Ausgangsstoff zur Darstellung gasförmigen oder wässerigen Bromwasserstoffs. Kekulé[385]) leitete das durch langsames Zufließen von Wasser auf Bromphosphor entwickelte Gas in Wasser oder wässerige HBr-Säure bis zur Sättigung und destillierte zur Gewinnung reinen Bromwasserstoffgases die noch etwas PBr_3 enthaltende Lösung nochmals; auch läßt sich der mitgerissene Bromphosphor durch mit Wasser befeuchtete Bimssteinstücke zurückhalten. Anstatt fertig vorgebildeten Bromphosphor anzuwenden, läßt man vielfach auch Brom auf feuchten roten Phosphor einwirken (Knop[386]), Topsoë[342]), Vanderberghe[387]), der eine einfache Laboratoriumsmethode angibt, u. v. a.). Nach Scott[375]) enthält allerdings auch möglichst gereinigter Phosphor (Stas) stets etwas Arsen, das als $AsBr_3$ mit HBr überdestilliert. Um die Reaktion zwischen P und Br nicht allzu stürmisch zu gestalten, wird Brom zweckmäßig tropfenweise unter Abkühlen dem in Wasser aufgeschlemmten fein verteilten, roten, amorphen Phosphor zugegeben; auch Zusätze von Sand, Asbest u. dgl. oder Auflösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff sind hierfür empfohlen worden[388, 389]). Millon[390]) empfiehlt die Zugabe von Bromid, um letzteres durch die entstehende Phosphorsäure gleichzeitig zu zersetzen. Bei vollem Sonnenlicht entsteht daneben auch Phosphorwasserstoff, während im Dunkeln eine solche Entwicklung nicht statthat (Richardson[391])). Für Ersatz von Bromphosphor durch Bromschwefel[392, 393]) liegt kein Grund vor.

Von Spuren mitgerissenen Broms kann das Gas so gereinigt werden, daß man es durch einen dünnen Brei von amorphem Phosphor und einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff streichen läßt; Feuchtigkeit wird durch Phosphorpentoxyd, andere Verunreinigungen durch fraktionierte Kondensation mittels festen Kohlendioxyds entfernt (Steele, Mc Intosh, Archibald[292])). Völlig trockener und bromfreier Bromwasserstoff greift Gummischläuche nicht mehr an (Beckmann und Waentig[293c])).

In die Gruppe d) gehören schließlich jene Methoden, die das flüchtige Bromwasserstoffgas aus seinen Salzen durch nichtflüchtige Säuren auszutreiben suchen. Da HBr und H_2SO_4 teilweise Umsetzung in Brom und schweflige Säure erleiden, so eignet sich der Umsatz zwischen Alkalibromiden und Schwefelsäure wenig für diesen Zweck, und diesbezügliche Vorschläge[394, 395]) sind nicht oder nur unter ganz bestimmten Bedingungen brauchbar. Weit besser eignen sich wegen der Bildung schwerlöslicher Sulfate die Bromide der Erdalkalimetalle hierzu[396, 397, 398]). Der Vorschlag[370]), Zinkbromid zu verwenden, bietet wohl keinen Vorteil. Am meisten empfiehlt sich

jedoch, die Zersetzung der Bromide, auch der Alkalibromide, durch Phosphorsäure vorzunehmen[398, 380]).

Bromwasserstoff und nichtwässerige Lösungsmittel. Hantzsch[399a]) untersuchte die Leitfähigkeit von HBr in Pyridin, in welchem Lösungsmittel Bromwasserstoff natürlich als Pyridoniumbromid zugegen ist; die molekulare Leitfähigkeit steigt mit wachsender Verdünnung, wie auch zu erwarten ist. In Formamid ist HBr reichlich löslich (Walden[399b])), und zwar unter starker Dissoziation, die aber mit der Verdünnung rapid fällt; in Lösung ist eine Verbindung von der Form $(2\,HCONH_2 \cdot HBr)_x$ anzunehmen.

HBr und H_2S sind (verflüssigt) in allen Verhältnissen mischbar (Steele, McIntosh und Archibald[292]), Steele und Bagster[293a])); die Lösungen leiten den elektrischen Strom nicht (Steele[293b])). Die Dampfspannungen und Gefrierpunkte dieser binären Mischungen wurden von Steele und Bagster[293a]) eingehend untersucht; die Partialdampfdruckkurven von H_2S und HBr verlaufen völlig symmetrisch, die Totaldampfdruckkurve zeigt in der Gegend von 40 Proz. H_2S, 60 Proz. HBr ein Minimum (zum Unterschiede von analogen HJ-Mischungen), dessen molekulartheoretische Deutung nicht ganz klar liegt; für etwaige Verbindungen zwischen H_2S und HBr liegen sonst keine Anhaltspunkte vor. — Auch mit SO_2 ist HBr lückenlos mischbar (Steele und Bagster[293a])); die Mischungen zeigen eine allerdings nur sehr geringe Leitfähigkeit; ihre Totaldampfdruckkurve verläuft ohne Extrem.

Bromwasserstoff als Lösungsmittel. Als Lösungsmittel wurde flüssiger Bromwasserstoff insbesondere von Steele, McIntosh und Archibald[292]) und von Beckmann und Waentig untersucht[293c]). Bromwasserstoff löst von anorganischen Stoffen reichlich Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd (siehe oben), dann Phosphoroxychlorid (unter beträchtlichem Anwachsen seiner elektrolytischen Leitfähigkeit) und Phosphorbromid, während die typischen Salze der Alkalien, alkalischen Erden und Schwermetalle usw. darin so gut wie unlöslich sind und keine Vermehrung der Eigenleitfähigkeit bewirken. Von organischen Stoffen wird eine sehr große Anzahl (Äthyläther, Aceton, Acetamid, Acetonitril, Äthylpropionat, Triäthylammoniumchlorid, Tetramethylammoniumchlorid, Tetramethylammoniumbromid, Tetramethylammoniumjodid, Toluol, o-Nitrotoluol, Cymol, Benzophenon) durch flüssigen HBr mehr oder minder leicht gelöst; hydroxylhaltige Stoffe, wie Thymol, Alkohol, Essigsäure, Benzoesäure, zeigen im Gegensatz zu gelösten Kohlenwasserstoffen Neigung zur Assoziation, die meistenteils (bei Alkohol ist dies nicht der Fall) mit auftretender Leitfähigkeit verknüpft ist. Mit Alkohol vereinigt sich Bromwasserstoff fast explosionsartig. Brom und Jod lösen sich nur sehr spärlich. Letzterer Befund ist auffallend; es scheint bei sehr tiefen Temperaturen (-86^0) die Verbindungsfähigkeit von HBr mit Brom und Jod nicht erheblich zu sein (Beckmann und Waentig).

Die molekulare Leitfähigkeit der Lösungen nimmt durchweg mit der Verdünnung ab, ein dem Verhalten wässeriger Lösungen genau entgegengesetzter Befund, der von Steele und seinen Mitarbeitern durch die Annahme erklärt wird, daß der ursprünglich aufgelöste Stoff, selbst unfähig elektrolytische Dissoziation zu erleiden, sich wahrscheinlich mit dem Lösungsmittel vereint, um eine Verbindung zu bilden, die mehr als eine Molekel des gelösten Stoffes enthält und die sich als Elektrolyt verhält. Die genannten Forscher, denen sich Beckmann und Waentig anschließen, konnten zeigen, daß unter diesen Umständen der abnorme Befund sich auch theoretisch

deuten läßt, und konnten als Stütze für ihre Annahme einer Verbindung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel auf die beträchtliche Wärmetönung hinweisen, die die Auflösung begleitet; auch wurden in der Tat von Archibald und McIntosh entsprechende Verbindungen mit HBr isoliert (z. B. $(C_2H_5)_2O \cdot HBr$[400]), 2 [oder 3] $CH_3COOH \cdot 2HBr$[401])), so daß Verbindungen der Zusammensetzung z. B. $[(CH_3)_2CO]_n \cdot HBr$ innerhalb der Lösung nicht unwahrscheinlich sind. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist positiv.

Messungen von Überführungszahlen bei der Elektrolyse der Lösungen organischer Stoffe in flüssigem Bromwasserstoff ergaben, daß der organische Stoff als ein Bestandteil des komplexen Kations zur Kathode wandert. Hierbei konnte auch die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bestätigt werden.

Die molare Siedepunktserhöhung für Lösungen in Bromwasserstoff berechnet Beckmann[293d]) aus dem von Estreicher und Schnerr[296a]) gefundenen Werte für die latente Verdampfungswärme zu

$$E = \frac{0{,}02\, T_\sigma^2}{l_\sigma} = 16{,}9\,,$$

in genügender Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Siedepunktsbestimmungen an Toluollösungen in HBr, die für E den Mittelwert 15,0 ergaben. Die von Walden[122]) angegebene, S. 251 angeführte Regel liefert

$$E = \frac{0{,}00043\, T_\sigma^2}{a_\sigma^2} \log T_\sigma = 17{,}2$$

(a_σ^2 ist die spezifische Kohäsion bei der absoluten Siedetemperatur T_σ).

Toluol besitzt also, in flüssigem Bromwasserstoff gelöst, normales Molekulargewicht. Ältere Siedeversuche von McIntosh und Archibald[292]) hatten für Toluol in HBr ein abnorm niedriges Molekulargewicht ergeben, was nach Beckmann[293d]) auf Fehler ihres Siedeapparates zurückzuführen ist. (Auch für Lösungen von Äther in HBr fanden McIntosh und Archibald abnorm kleine Molekulargewichte, während Aceton etwa den normalen Wert ergab).

Die kryoskopische Konstante von HBr bestimmten Beckmann und Waentig[293c]) an Lösungen von Toluol und Cymol zu 94,1, woraus unter Zugrundelegung der van't Hoffschen Formel

$$E = \frac{0{,}02\, T_r^2}{w}$$

die Schmelzwärme für 1 g Bromwasserstoff zu 7,44 cal folgt (siehe S. 266).

Bromosalze.

Mit diesem Namen (allgemein Halogenosalze) bezeichnet man bekanntlich Metallbromdoppelverbindungen, deren Systematik nach Werner hier ihren Platz finden möge. Nach der Wertigkeit des zentralen Metallatoms geordnet, mit dem, gemäß der Wernerschen Theorie, maximal sechs Bromatome in direkter Bindung stehen, sind nach Pfeiffer[402]) (1901) die Bromosalze folgender Metalle bekannt:

Einwertige Metalle: Maximaltypus $(A^I Br_6)M_5$.

Cu.

Zweiwertige Metalle: Maximaltypus $(A^{II} Br_6)M_4$.

Cu, Mg, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Mn, Co, Ni, Pd, Pt.

I
Cu
$CuBr_2M$
$CuBr_3M_2$
Cu_2Br_3M

II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II
Cu	Mg	Zn	Cd	Hg	Sn	Pb	Mn	Co	Ni	Pd	Pt
$CuBr_3M$	$MgBr_3M$	—	$CdBr_3M$	$HgBr_3M$	$SnBr_3M$	$PbBr_3M$	—	—	$NiBr_3M$	—	—
$CuBr_4M_2$	—	$ZnBr_4M_2$	$CdBr_4M_2$	$HgBr_4M_2$	$SnBr_4M_2$	$PbBr_4M_2$	$MnBr_4M_2$	$CoBr_4M_2$	—	$PdBr_4M_2$	$PtBr_4M_2$
—	—	$ZnBr_5M_3$	$CdBr_5M_3$	$HgBr_5M_3$	—	—	—	$CoBr_5M_3$	—	—	—
—	—	—	$CdBr_6M_4$	—	—	$PbBr_6M_4$	—	—	—	—	—
			$Cd_2Br_7M_3$	Hg_2Br_5M		Pb_2Br_5M					
			$Cd_3Br_8M_2$	$Hg_6Br_{13}M$							
			Cd_4Br_9M								

III	III	III	III	III	III	III	III	III
Al	Tl	As	Sb	Bi	Cr	Fe	Au	Ir
$AlBr_4M$	$TlBr_4M$	—	—	$BiBr_4M$	—	$FeBr_4M$	$AuBr_4M$	—
—	—	—	$SbBr_5M_2$	—	$CrBr_5M_2$	$FeBr_5M_2$	—	—
—	$TlBr_6M_3$	—	$SbBr_6M_3$	—	—	—	—	$IrBr_6M_3$
	$Tl_2Br_9M_3$	$As_2Br_9M_3$	$SbBr_7M_4$	—				
			$Sb_2Br_9M_3$	$Bi_2Br_9M_3$				
			$Sb_3Br_{16}M_7$					

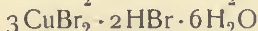
IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
Ti	Th	Sn	Pb	Se	Te	Ur	Os	Ir	Pt
—	—	—	—	—	$TeBr_5M$	—	—	—	—
$TiBr_6M_2$	$ThBr_6M_2$	$SnBr_6M_2$	$PbBr_6M_2$	$SeBr_6M_2$	$TeBr_6M_2$	$UrBr_6M_2$	$OsBr_6M_2$	$IrBr_6M_2$	$PtBr_6M_2$
		$SnBr_8M_4$							

V
Sb
$SbBr_7M_2$

Dreiwertige Metalle: Maximaltypus $(A^{III}Br_6)M_3$.
Al, Tl, Cr, Fe, Au, As, Sb, Bi, Ir.
Vierwertige Metalle: Maximaltypus $(A^{IV}Br_6)M_2$.
Ir, Os, Pt, Sn, Pb, Te, Se, Ur, Ti, Th.
Fünfwertige Metalle: Maximaltypus $(A^{V}Br_6)M$.
Sb.

Die vorstehende Tabelle (S. 292) gibt nach Pfeiffer eine schematische Zusammenstellung der jedem dieser Metalle zugehörigen Bromosalztypen, wobei auf den Gehalt an Wasser nicht Rücksicht genommen ist.

Hierbei ist M das Symbol für ein einwertiges Metall oder einwertiges, organisches, ammoniumähnliches Radikal; die Additionsprodukte der Bromide zwei- und mehrwertiger Metalle lassen sich bisher einer eindeutigen und durchsichtigen Systematik nicht vollends unterordnen. Die Mannigfaltigkeit der Bromosalze wird weiter durch die verschiedene Zahl der in die Molekel eintretenden Wassermolekeln noch erheblich vergrößert; im allgemeinen läßt sich sagen, daß die Lithium- und Natriumsalze fast immer einen höheren, niemals einen geringeren Wassergehalt aufweisen, als die Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumsalze. Bei Ersatz von M durch Wasserstoff entstehen die sog. Bromosäuren, recht unbeständige und schwierig isolierbare Verbindungen, von denen bisher bekannt sind (Werner[403]); s. dort auch ausführliche Literaturzusammenstellung):


$CuBr_2 \cdot HBr \cdot 2H_2O$

$3CuBr_2 \cdot 2HBr \cdot 6H_2O$

$HgBr_2 \cdot HBr \cdot 4H_2O$

$IrBr_3 \cdot 3HBr \cdot 3H_2O$

$AuBr_3 \cdot HBr \cdot 5H_2O$

$PtBr_4 \cdot 2HBr \cdot 9H_2O$

$SnBr_4 \cdot 2HBr \cdot 8H_2O$

$TeBr_4 \cdot HBr \cdot 5H_2O$

$TlBr_3 \cdot HBr$.

Die spezielle Chemie aller dieser Verbindungen ist an dieser Stelle nicht zu besprechen.

Brommetalloidverbindungen.

Gemäß der Stellung des Broms im periodischen System der Elemente wird Brom in Verbindungen mit sämtlichen Metalloiden, soweit sie nicht seiner eigenen Gruppe angehören, in die negative Stellung gedrängt; diese Verbindungen sind daher an anderen Stellen dieses Handbuchs besprochen. Unter den von Abegg aufgestellten Kriterien für die polare Funktion eines Elements in seinen Verbindungen gibt insbesondere die Hydrolyse meist unzweifelhaften Aufschluß über den negativen Charakter des Broms und den positiven seines Partners. Ist nämlich Brom der negative Anteil, so wird die Hydrolyse oder eine ihr analoge Reaktion Bromwasserstoffsäure oder Br′-Ionen, nicht aber Bromsauerstoffverbindungen liefern, während sich sein Partner mit Hydroxyl oder Sauerstoff zu der betreffenden Säure oder deren Anhydrid verbinden wird. Und dies ist fast durchgehends der Fall. Um einige Beispiele herauszugreifen, gibt Borbromid BBr_3 (3. Gruppe) mit Wasser $B(OH)_3$ und HBr, Kohlenstofftetrabromid CBr_4 (4. Gruppe) mit KOH CO_2 und KBr, Siliciumbromid $SiBr_4$ (4. Gruppe) Kieselsäure und HBr, Stickstoffbromid NBr_5 (5. Gruppe) mit Wasser neben N und Br NH_4Br, also Br′-Ionen, Phosphorbromür PBr_3 und Phosphorbromid PBr_5 (5. Gruppe), werden zu

phosphoriger Säure bezw. Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure hydrolysiert, die Schwefelbromverbindungen (6. Gruppe) liefern Schwefelsauerstoffsäuren und HBr usw. Zweifelhaft bliebe nach diesem Kriterium höchstens die Rolle des Sauerstoffs gegenüber Brom (vgl. S. 254).

Was nun die Bromhalogenverbindungen betrifft, in denen der Partner der gleichen (7.) Gruppe wie Brom angehört, so wird, da nach Abegg innerhalb derselben Gruppe die positive Elektroaffinität mit dem Atomgewicht wächst, Brom in Verbindungen mit den leichteren Halogenen Fluor und Chlor (falls solche Verbindungen existieren) der positive, in Verbindung mit Jod der negative Bestandteil sein. Es wird also wohl Bromfluorid und Bromchlorid, dagegen Jodbromid heißen müssen. Nur die beiden ersteren Verbindungen sind an dieser Stelle zu besprechen, Jodbromid findet seinen Platz im Kapitel „Jod“; bemerkt sei hier nur, daß der positive Charakter des Jods im Jodbromid durch teilweise Bildung von Jodsäure bei der Hydrolyse offenbar wird.

In Bromalkylen ist gleichfalls Brom der negative, das Alkyl der positive Bestandteil, und was schließlich die Verbindung Bromcyan CNBr, richtiger Cyanbromid betrifft, so wird auch hier die negative Funktion des Broms unter anderem durch das Verhalten des polymeren Tricyanbromids ersichtlich; an feuchter Luft, schneller beim Kochen mit Wasser, zersetzt sich dieses in Cyanursäure und Bromwasserstoffsäure.

Bromfluorid wurde zum erstenmal von Moissan[465]) erhalten, welcher fand, daß sich Brom mit Fluor unter leuchtender Flamme, aber ohne starke Wärmeentwicklung, verbindet; Bromwasserstoffgas wird durch Fluor zersetzt. Lebeau[466]) stellte die feste Verbindung dar durch Einwirkung von Fluor auf flüssiges Brom unter Abschluß von Luft bei 0^0 und nachheriges Abkühlen durch festes Kohlendioxyd und fand gleich Prideaux[467]) die Zusammensetzung BrF_3. Ein höheres Fluorid konnte bisher nicht erhalten werden, im Einklang mit Abeggs valenztheoretischen Anschauungen. BrF_3 ist eine farblose, stark rauchende, die Haut stark angreifende Flüssigkeit von geringerer Dichte als Brom, die beim Abkühlen zu einer aus langen Prismen zusammengesetzten weißen Kristallmasse erstarrt. Schmelzpunkt 4 bis 5^0 (nach Prideaux -2^0). Bromfluorid ist ähnlich dem Fluor außerordentlich reaktionsfähig; durch Wasser und Alkalien wird es unter Entwicklung von Sauerstoff und Bildung von HF, HBrO und etwas $HBrO_3$ zersetzt, ein Beweis für den positiven Charakter des Broms und den negativen des Fluors in der Verbindung. Auf festes Brom wirkt flüssiges Fluor weder lösend noch chemisch ein.

Bromchlorid gehört zu jenen Verbindungen, deren Existenz mit fortschreitender Untersuchung immer zweifelhafter wurde, so daß es derzeit als nicht existenzfähig angesehen werden kann. Die historische Entwicklung dieser Angelegenheit war die folgende:

Balard[1]) glaubte eine Vereinigung der beiden Halogene schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Einleiten von Chlor in Brom und Kondensation der entweichenden Dämpfe in einer Kältemischung zu bemerken. Schönbein und Löwig[468]) haben diese Beobachtung bestätigt; letzterer beschreibt ein Chlor-Brom-Hydrat, dem er die Formel $BrCl \cdot 5H_2O$ zuspricht. W. Bornemann[469]) mußte auf Grund einer genauen Untersuchung Balards und Löwigs Angaben dahin korrigieren, daß sich einerseits Chlorbrom nur bei Temperaturen

unterhalb 0° bilde (im Äquivalentverhältnis Cl:Br = 1,1 : 1), und daß anderseits dem „Hydrat" die Formel $BrCl \cdot 10H_2O$ zuzuschreiben wäre, sofern es nicht, was Bornemann wahrscheinlicher dünkt, ein Gemenge von Chlorhydrat und Bromhydrat



$$Br_2 \cdot 10H_2O + Cl_2 \cdot 10H_2O$$

sei. Thomas und Dupuis[470]) berichten, daß flüssiges Chlor mit Brom unter Bildung von BrCl reagiere, welches unter weiterer Chloraufnahme in $BrCl_3$ übergehen soll, das aber genauer zu analysieren den beiden Forschern nicht gelang; es soll eine bei —75° feste, rote Masse darstellen, die etwas oberhalb dieser Temperatur zu einer hellorangeroten Flüssigkeit schmilzt und bei —19° siedet. Schon unterhalb 0° zersetzt sich dieses „Bromchlorid" angeblich zu „Chlorür" (BrCl), das bei —39° zu einer dunkelroten Masse erstarren soll.

Alle diese Untersuchungen, die hier nur des historischen Interesses halber angeführt sind, werden jedoch widerlegt durch zwei fast gleichzeitig

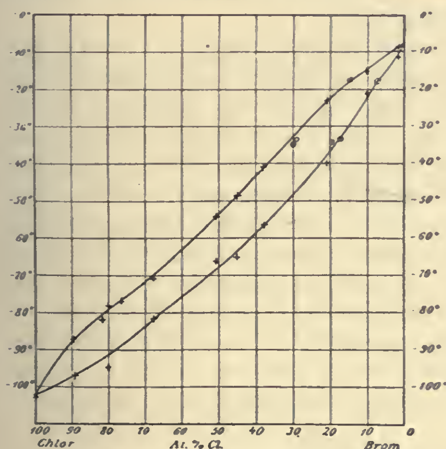


Fig. 5. Schmelzkurve von Cl + Br

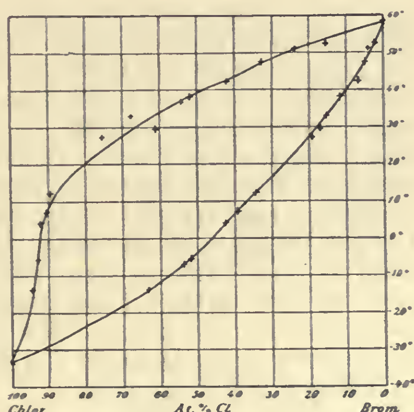


Fig. 6. Siedekurve von Cl + Br

und unabhängig erschienene Arbeiten von Lebeau[471]) und Karsten[472]), die auf phasentheoretischem Wege die Nichtexistenz einer Bromchlorverbindung nachwiesen. Lebeau fand die Schmelzkurve eines Gemisches von Chlor und Brom stetig mit leichter Konkavität, ohne irgendein Merkmal der Bildung einer chemischen Verbindung, vom Schmelzpunkte des Broms (— 7,3°) zum Schmelzpunkte des Chlors (— 102,5°) übergehend; die Kristalle, die man beim Abkühlen der Schmelze erhält, sind Mischkristalle von Chlor und Brom, deren Zusammensetzung von der Temperatur der Bildung abhängig ist. Das von Bornemann gefundene annähernde Äquivalentverhältnis 1 : 1 entspricht lediglich der Löslichkeit von Chlor in Brom unter den betreffenden Bedingungen.

Noch eingehender und lückenloser ist die Untersuchung Karstens, der nicht nur die Schmelz-, sondern auch die Erstarrungskurve (Fig. 5), und zwar sowohl nach thermischer als nach analytischer Methode (in der Figur mit +, bezw. mit ⊙ bezeichnet), sowie die beiden Siedepunktskurven (Flüssigkeits- und Dampfkurve) (Fig. 6) mit großer Genauigkeit

aufnahm. Aus der Gestalt der Schmelz- und Erstarrungskurve geht in Übereinstimmung mit Lebeau zweifellos hervor, daß Chlor und Brom eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden, und daß auch nicht die geringste Andeutung für eine Verbindung, die eine Annäherung der beiden Kurven bei der betreffenden Zusammensetzung mit sich bringen müßte, vorhanden ist. Dies macht das Bestehen von Verbindungen auch für den flüssigen und dampfförmigen Zustand sehr unwahrscheinlich; die Siedepunktskurven, von denen die obere (Dampf-)Kurve offenbar nur infolge von Verzögerungen bei Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Flüssigkeit und Dampf einige Unregelmäßigkeiten zeigt, während die untere (Flüssigkeits-) Kurve völlig regelmäßig und normal verläuft, bestätigen diese Folgerung auf das beste. Auch für die Existenz teilweise dissoziierter Verbindungen im flüssigen oder gasförmigen Zustand ergibt sich aus der gegenseitigen Lage der beiden Kurven nicht der mindeste Anhaltspunkt. Die Angaben Bornemanns fügen sich den Karstenschen Beobachtungen ganz gut ein, sind nur jetzt entsprechend anders zu erklären, die Schlußfolgerungen von Thomas und Dupuis entbehren indessen der Begründung.

Unter diesen Verhältnissen kann eine Bemerkung von I. Brown[473]) über das elektromotorische Verhalten von Chlorbrom übergangen werden.

Die Verbindung Bromchlorid oder Chlorbrom ist also aus der Literatur zu streichen, wie denn auch schon Berthelot[474]) ihre Existenz wegen ihrer geringen Bildungswärme fraglich erschien. Vom affinitätstheoretischen Standpunkt ist übrigens diese Sachlage wohl erklärlich; offenbar ist der Polaritätsunterschied zwischen den beiden Nachbarhalogenen Chlor und Brom zu geringfügig, um eine gegenseitige Verbindung zustande zu bringen. Für das Verhalten von Brom zu Fluor wird dieses Argument wegfallen und auch für die allerdings gleichfalls nachbarlichen Halogene Brom und Jod wird dasselbe nicht in Frage kommen, da zweifellos die Polaritätsdifferenz zwischen Jod und Brom erheblich größer ist, als zwischen Brom und Chlor; die letzteren beiden Elemente sind nach einer Bezeichnungsweise Abeggs[475]) in hohem Grade homöopolar.

Bromsauerstoffverbindungen.

Die Existenz von Verbindungen zwischen Brom und Sauerstoff ist wiederholt vermutet, aber nicht erwiesen, teilweise sogar widerlegt worden. Bromoxyd Br_2O (das Anhydrid der unterbromigen Säure) glaubte Gay-Lussac durch Einwirkung von Brom auf trockenes Quecksilberoxyd erhalten zu haben, doch wies Dancer[434]) nach, daß dabei nur Sauerstoff entsteht. BrO_2 oder Br_2O_4 („Unterbromsäure") wollte Kämmerer[464]) als äußerst zersetzliche Verbindung durch Destillation einer 4prozentigen Bromsäure erhalten haben, doch ist auch die Existenz dieser Verbindung mehr als fraglich.

Es scheint also, daß ähnlich wie Chlor, auch Sauerstoff dem Brom in seinen polaren Eigenschaften zu nahe steht, um eine stabile chemische Verbindung der beiden Elemente allein zu ermöglichen. Anders verhält es sich mit den Hydraten der hypothetischen Bromoxyde, den Bromsauerstoffsäuren und ihren Ionen und Salzen, die nunmehr zu besprechen sind.

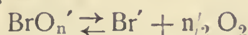
Bromsauerstoffsäuren.

Von Verbindungen zwischen Brom, Sauerstoff und Wasserstoff sind nur zwei, die unterbromige Säure HBrO und die Bromsäure $HBrO_3$, sicher-

gestellt; aber auch diese sind nicht in reinem Zustande, sondern **nur** in **wässeriger Lösung** existenzfähig. Die allgemeine Besprechung dieser Säuren und ihrer Salze hat sich daher in erster Linie mit den entsprechenden Ionen, dem Hypobromition BrO' und dem Bromation BrO_3', zu beschäftigen.

Diese Ionen können, wenigstens vom energetischen Standpunkte aus, als Bromionoxyde bezeichnet werden (E. Abel[404]). Auch in konstitutiver Hinsicht suchten sie Abegg und Bodländer in ihre Systematik der komplexen Ionen so einzuordnen, daß sie die Ionen durch Anlagerung des Neutralteiles Sauerstoff an das Einzelion Br' entstanden dachten. Der Abeggschen Theorie der Normal- und Kontravalenzen entspricht allerdings besser eine andere Konstitution (vgl. S. 254).

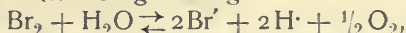
Die Bromionoxyde gehören zu den starken Ionen, was nach der von Abegg und Bodländer zuerst vertretenen Auffassung auf die Stärkung des ohnehin schon starken Bromions durch angelagerten Sauerstoff zurückzuführen wäre. Diese Anlagerung ist eine so enge, d. h. — genauer formuliert — die Einstellung des Gleichgewichts



$$BrO_n' \rightleftarrows Br' + n/_2\, O_2$$

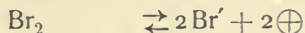
im Sinne der Sauerstoffabspaltung eine so außerordentlich träge, daß in diesen Komplexionen der spezielle Charakter ihrer Komponenten fast vollkommen verloren gegangen ist, indem weder der eine noch der andere Bestandteil seine typischen Reaktionen zeigt, so daß sie die Rolle selbständiger Gruppen mit Elementencharakter spielen[405]). Dieser außerordentlichen Trägheit der Gleichgewichtseinstellung verdanken die Bromionoxyde gleich den übrigen Halogenionoxyden überhaupt erst ihre Existenz unter normalem (Atmosphären-) Druck. Ohne also unter dem ihrer Sauerstoffpartialspannung entsprechenden Drucke zu stehen, verhalten sie sich so, als stünden sie unter diesem Drucke; diese Unbeweglichkeit des Dissoziationsgleichgewichts wird nur unter vereinzelten Bedingungen (Katalysatoren, Koppelungen) aufgehoben.

Energetik der Bromsauerstoffsäuren. Das Gleichgewicht zwischen Brom, Sauerstoff und Wasser folgt, wenn man zunächst von anderen Umsetzungen absieht, der Reaktionsgleichung



$$Br_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,Br' + 2\,H^{\cdot} + {}^1/_2\,O_2,$$

die sich in die beiden elektrochemischen Teilreaktionen zerlegen läßt:



$$Br_2 \rightleftarrows 2\,Br' + 2\oplus$$



$$H_2O + 2\oplus \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + {}^1/_2\,O_2.$$

Die freie Energie, mit der die Gesamtreaktion von links nach rechts verläuft, falls Br_2, Br' und $H^{\cdot}$ in der Lösung in der Konzentration 1 und Sauerstoff von 1 Atm. Druck vorhanden ist, steht daher mit den Normalpotentialen von Brom in Bromidlösung (+ 1,10 Volt) und Sauerstoff in $H^{\cdot}$-Lösung (+ 1,23 Volt) in der Beziehung:

$$RT \ln K_{Br_2 \rightarrow O_2} = 2\,F\,(1{,}10 - 1{,}23)$$

oder

$$\log K_{Br_2 \rightarrow O_2} = \frac{1{,}10 - 1{,}23}{0{,}0295} = -\,4{,}4.$$

Die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer im Gleichgewicht müssen daher der Bedingung entsprechen:

$$K_{Br_2 \rightarrow O_2} = \frac{[Br']^2 \cdot [H^{\cdot}]^2 \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{[Br_2]} = 10^{-4{,}4} \qquad \text{(bei } 25^0\text{).}$$

(Die entsprechenden Gleichgewichte für Chlor und Jod berechnen sich zu:

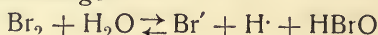
$$K_{Cl_2 \rightarrow O_2} = 10^{5,4}$$
$$K_{J_2 \rightarrow O_2} = 10^{-20,3}.)$$

Für Lösungen, die an flüssigem Brom gesättigt sind, ist die Rechnung mit dem entsprechenden Brompotential (+ 1,08 Volt) durchzuführen und man erhält dann:

$$K_{Br_2 fl. \rightarrow O_2} = [Br']^2 \cdot [H^{\cdot}]^2 \cdot \sqrt{p_{O_2}} = 10^{-5,1}.$$

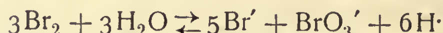
Brom wird danach nur aus Lösungen, die an Br′ und H· nicht zu reich sind (<0,1-normal), Sauerstoff von 1 Atm. entwickeln können.

Die Hydrolyse des Broms bleibt indessen auf obige, zu den stabilsten und endgültigen Reaktionsprodukten führende Gleichung nicht beschränkt. Sie führt vielmehr zu einer Reihe von Zwischenstufen, deren wichtigste durch die beiden Reaktionsgleichungen



$$Br_2 + H_2O \rightleftarrows Br' + H^{\cdot} + HBrO$$

und



$$3Br_2 + 3H_2O \rightleftarrows 5Br' + BrO_3' + 6H^{\cdot}$$

gegeben sind; die Kenntnis der bezüglichen Hydrolysengleichgewichte erlaubt die Ermittlung des (latenten) Sauerstoffdruckes der betreffenden Sauerstoffverbindung und die Auswertung ihres elektrolytischen Potentials. In diesem Sinne sei zunächst die

unterbromige Säure

und ihr Anion energetisch definiert.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



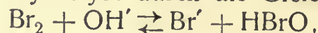
$$Br_2 + H_2O \rightleftarrows Br' + H^{\cdot} + HBrO$$

wurde von W. C. Bray[222a, 222b]) aus den S. 246 angeführten Leitfähigkeitsbestimmungen wässeriger Bromlösungen ermittelt. Aus diesen folgt unter Zugrundelegung der Tribromionkonstante (0,063) und der Äquivalentleitfähigkeit 425 für HBr (und HBr_3):

$$K_{Br_2 \rightarrow HBrO} = \frac{[H^{\cdot}][Br'][HBrO]}{[Br_2]} = 5{,}2 \cdot 10^{-9} \quad \text{(bei } 25^0\text{)}.$$

Die entsprechenden Hydrolysenkonstanten für Chlor und Jod sind $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ (Jakowkin[407])) und $3 \cdot 10^{-13}$ (Bray[222a u. b])).

Formuliert man die Hydrolyse durch die Gleichung



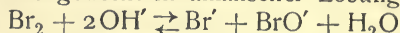
$$Br_2 + OH' \rightleftarrows Br' + HBrO,$$

so folgt, da nach Kanolt[409a]) $[H^{\cdot}][OH'] = 0{,}83 \cdot 10^{-14}$, für das Gleichgewicht

$$K'_{Br_2 \rightarrow HBrO} = \frac{[Br'][HBrO]}{[Br_2][OH']} = 6{,}3 \cdot 10^5 \quad \text{(bei } 25^0\text{)}.$$

Über die Stärke der unterbromigen Säure ist zurzeit nichts bekannt, doch ist sie sicherlich viel schwächer als unterchlorige Säure (Kretzschmar[406]), Skrabal[409b])) mit der Dissoziationskonstante $3{,}7 \cdot 10^{-8}$ (Nernst und Sand[408])), aber weit stärker als die unterjodige Säure, die vielleicht schon Basencharakter hat („Jodhydroxyd"; vgl. Kapitel „Jod").

Diese mangelnde Kenntnis der Dissoziationskonstante der unterbromigen Säure läßt für das Gleichgewicht in alkalischer Lösung

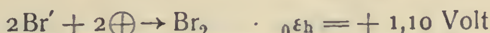


$$Br_2 + 2OH' \rightleftarrows Br' + BrO' + H_2O$$

zurzeit nur eine obere Grenze angeben

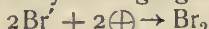
$$K_{Br_2 \rightarrow BrO'} = \frac{[Br'][BrO']}{[Br_2][OH']^2} < 10^{12}.$$

Das Oxydationspotential der unterbromigen Säure mit Brom als Reduktionsprodukt ergibt sich in Zusammenhalt mit dem Bromion-Brom-Potential

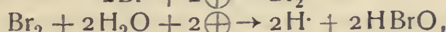


$$2\,Br' + 2\oplus \rightarrow Br_2 \qquad {}_0\varepsilon_h = +1{,}10 \text{ Volt}$$

durch die Zerlegung des Hydrolysenvorganges in die Teilreaktionen



$$2\,Br' + 2\oplus \rightarrow Br_2$$



$$Br_2 + 2\,H_2O + 2\oplus \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,HBrO,$$

woraus für

$$Br_2 + 2\,H_2O + 2\oplus \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,HBrO \quad {}_0\varepsilon_h = 1{,}10 - \frac{RT}{F}\ln K_{Br_2 \rightarrow HBrO}$$
$$= +\mathbf{1{,}59} \text{ Volt (bei } 25^0)$$

folgt.

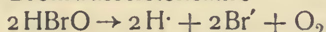
Ist das Reduktionsprodukt nicht Brom, sondern Bromion, so ergibt sich aus dem Zusammenhalt des Brom-HBrO-Potentials mit dem Bromion-Brom-Potential für



$$Br' + H_2O + 2\oplus \rightarrow H^{\cdot} + HBrO \quad {}_0\varepsilon_h = +\mathbf{1{,}35} \text{ Volt.}$$

(Für Chlor sind die entsprechenden Oxydationspotentiale + 1,59 und + 1,49 Volt, für Jod + 1,37 und + 1,00 Volt.) Danach wäre die unterbromige Säure ein etwas schwächeres Oxydationsmittel als die unterchlorige; Kretzschmar[406]) zog auf Grund mehrfacher Erfahrungen in der organischen Chemie den Schluß, daß beiden Säuren ein etwa gleiches Oxydationsvermögen zukomme.

Die Stärke der HBrO als Oxydationsmittel läßt sich auch durch den potentiellen Sauerstoffdruck darstellen, der beim Zerfallen der unterbromigen Säure in Sauerstoff und Bromwasserstoffsäure



$$2\,HBrO \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,Br' + O_2$$

auftreten sollte und sich aus den Oxydationspotentialen oder den Gleichgewichtskonstanten berechnen läßt. Man erhält für Lösungen, die an HBrO, H· und Br' normal sind, den Gleichgewichtsdruck

$$p_{O_2} = 10^{8,1} \text{ Atm.,}$$

der sich zwischen den entsprechenden Sauerstoffdrucken von HClO (10^{19} Atm.) und HJO ($10^{-15,6}$ Atm.) einordnet.

Für die Oxydationspotentiale von Hyprobromit in alkalischer Lösung (HBrO in alkalischer und BrO' in saurer Lösung spielen praktisch keine Rolle) läßt sich hingegen nur ein unterer Wert angeben. Dieser berechnet sich, je nachdem Brom oder Bromion Reduktionsprodukt ist, für



$$Br_2 + 4\,OH' + 2\oplus \rightarrow 2\,BrO' + 2\,H_2O \text{ zu } {}_0\varepsilon_h > +0{,}39 \text{ Volt,}$$

und für



$$Br' + 2\,OH' + 2\oplus \rightarrow BrO' + H_2O \text{ zu } {}_0\varepsilon_h > +0{,}75 \text{ Volt.}$$

(Für Chlor sind die entsprechenden beiden Oxydationspotentiale etwa + 0,4 und + 0,9 Volt.)

Für den dem Zerfall $2\,BrO' \rightarrow 2\,Br' + O_2$ zugeordneten Gleichgewichtsdruck folgt bei normalen Konzentrationen der Komponenten $p_{O_2} > 10^{23}$ Atm.

Die Bildungswärme der unterbromigen Säure aus ihren Elementen läßt sich aus der Reaktionswärme zwischen Brom und Natronlauge berechnen, und ergibt sich nach Ostwald[410]) im Anschlusse an die Messungen von Thomsen zu

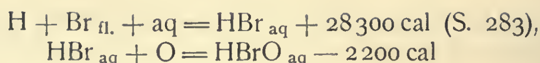


$$H + Br_{Gas} + O + aq = HBrO_{aq} + 29\,800 \text{ cal}$$



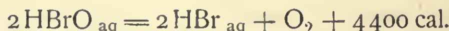
$$H + Br_{fl.} + O + aq = HBrO_{aq} + 26\,100 \text{ cal,}$$

mithin, da



$$H + Br_{fl.} + aq = HBr_{aq} + 28300 \text{ cal} \quad (S.\ 283),$$
$$HBr_{aq} + O = HBrO_{aq} - 2200 \text{ cal}$$

oder



$$2\,HBrO_{aq} = 2\,HBr_{aq} + O_2 + 4400 \text{ cal.}$$

Gegenüber dieser Abnahme an Gesamtenergie beim Zerfalle der unterbromigen Säure berechnet sich die Affinität (freie Energie) dieses Vorganges aus dem Oxydationspotential bei 25^0 für Sauerstoff von Atmosphärendruck und Einheitskonzentration von HBrO, H· und Br′ zu 11000 cal und für andere Konzentrationen der Reaktionspartner zu

$$A_{25} = 11\,000 - 2720 \log \frac{[Br'][H^\cdot]}{[HBrO]} \text{ cal.}$$

Die chemischen Schlüsse, zu denen die erörterten Gleichgewichtsverhältnisse führen, sind etwa die folgenden (Kretzschmar[406]): Bromwasser muß verhältnismäßig viel weniger unterbromige Säure enthalten, als sich unterchlorige Säure mit Chlor im Chlorwasser im Gleichgewicht befindet. Während ferner Chlor bei Einwirkung auf äquivalente Mengen Alkali praktisch vollständig verschwindet, wird eine größere Menge freien Broms mit Hydroxyd im Gleichgewicht bleiben, falls genau äquivalente Mengen Brom und Alkali aufeinander einwirken. Andererseits wird bei Einwirkung von unterbromiger Säure auf Bromide primär Brom und Alkali in merklicher Konzentration entstehen müssen, ein für die Folgereaktion der Bromatbildung (vgl. S. 307) wichtiges Verhalten.

Nach Skrabal[263, 409]) führt das Zusammenbestehen von Brom und unterbromiger Säure durch Anlagerung von Br_2 an HBrO zur Bildung der dem Tribromwasserstoff analogen untertribromigen Säure HBr_3O:



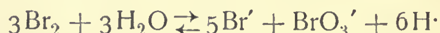
$$Br_2 + HBrO \rightleftarrows HBr_3O,$$

wobei das Gleichgewicht vermutlich weitgehend nach rechts gelegen ist. Die Existenz dieser Säure wird vorerst nur durch gewisse Analogien zu Jod und durch reaktionskinetische Betrachtungen (vgl. S. 307) nahegelegt, ist aber durchaus nicht unwahrscheinlich.

Das energetische Verhalten der

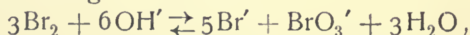
Bromsäure

und des Bromations folgt aus dem Gleichgewicht der zu Bromat führenden Hydrolyse:



$$3\,Br_2 + 3\,H_2O \rightleftarrows 5\,Br' + BrO_3' + 6\,H^\cdot$$

oder in alkalischer Lösung:



$$3\,Br_2 + 6\,OH' \rightleftarrows 5\,Br' + BrO_3' + 3\,H_2O,$$

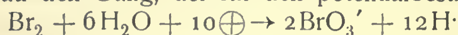
das sich zwar nicht unmittelbar durch Analyse, wohl aber auf elektrischem Wege bestimmen ließ.

Luther und Sammet[278]) maßen nämlich das Oxydationspotential, das eine indifferente Elektrode in an Brom gesättigten Bromsäurelösungen annimmt. In der Kette:



$$(Pt)\,|\,Br_2, BrO_3H\,|\,KCl\,|\,KCl, Hg_2Cl_2\,|\,Hg$$

stellte sich die EMK scharf ein und zeigte bei wechselnden Konzentrationen der Bromsäure genau den Gang, der für den potentialbestimmenden Vorgang:



$$Br_2 + 6\,H_2O + 10\oplus \rightarrow 2\,BrO_3' + 12\,H^\cdot$$

zu erwarten war, nämlich

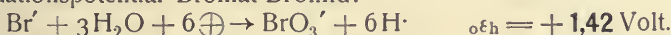
$$\varepsilon = {}_0\varepsilon + \frac{RT}{10F} \ln [BrO_3']^2 . [H^{\cdot}]^{12}.$$

Unter Berücksichtigung des Flüssigkeitspotentials und auf den Wasserstoffnullpunkt umgerechnet ergab sich das Normalpotential (für die Konzentration 1 Mol Br_2/l) bei 25^0:

$${}_0\varepsilon_h = + \mathbf{1{,}49} \text{ Volt.}$$

(Für Sättigung an flüssigem Brom ist das Normalpotential nur um etwa 4 Millivolt höher, da wegen des hohen Faktors von F der Konzentrationseinfluß sehr unbedeutend ist.)

Im Zusammenhalt mit dem Bromion-Potential berechnet sich daraus für das Oxydationspotential Bromat-Bromid:



$$Br' + 3H_2O + 6\oplus \rightarrow BrO_3' + 6H^{\cdot} \qquad {}_0\varepsilon_h = + \mathbf{1{,}42} \text{ Volt.}$$

(Die entsprechenden Potentiale für Chlor sind + 1,45 und + 1,44 Volt, für Jod + 1,18 und + 1,08 Volt.)

Die Berechnung des Oxydationspotentials für undissoziierte $HBrO_3$ kann hier — im Gegensatze zur unterbromigen Säure — unterbleiben, da Bromsäure als starke Säure etwa ebenso weitgehend dissoziiert ist, wie ihre Salze. Dagegen sind noch die Oxydationspotentiale in alkalischer Lösung von Interesse; diese berechnen sich für die beiden Vorgänge:



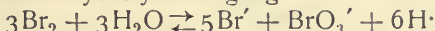
$$Br_2 + 12OH' + 10\oplus \rightarrow 2BrO_3' + 6H_2O \quad \text{zu } {}_0\varepsilon_h = + 0{,}51 \text{ Volt,}$$



$$Br' + 6OH' + 6\oplus \rightarrow BrO_3' + 3H_2O \quad \text{zu } {}_0\varepsilon_h = + 0{,}60 \text{ Volt.}$$

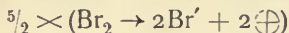
(Die entsprechenden Potentiale für Chlor sind + 0,48 und + 0,63 Volt, für Jod + 0,19 und + 0,26 Volt.)

Der oben genannte Hydrolysenvorgang

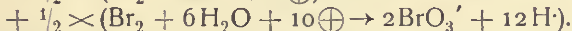


$$3Br_2 + 3H_2O \rightleftarrows 5Br' + BrO_3' + 6H^{\cdot}$$

läßt sich nun in die beiden elektrochemischen Teilreaktionen zerlegen:



$$\tfrac{5}{2} \times (Br_2 \rightarrow 2Br' + 2\oplus)$$



$$+ \tfrac{1}{2} \times (Br_2 + 6H_2O + 10\oplus \rightarrow 2BrO_3' + 12H^{\cdot}).$$

Die Affinität der Hydrolyse bei Einheitskonzentration sämtlicher Reaktionsteilnehmer wird daher:

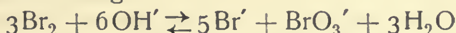
$$RT \ln K = n F (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = 5F (1{,}10 - 1{,}49)$$

$$\log K = - \frac{5 \times 0{,}39}{0{,}059} = - 33$$

oder $$K = [Br']^5 \cdot [BrO_3'] \cdot [H^{\cdot}]^6 / [Br_2]^3 = 10^{-33}.$$

(Die entsprechenden Konstanten für die Hydrolyse von Chlor zu Chlorat und Jod zu Jodat sind von der Größenordnung 10^{-5} und 10^{-47}, so daß sich auch hier wieder die Hydrolyse der Gesetzmäßigkeit einordnet, mit steigendem Atomgewicht der Halogene abzunehmen.)

In entsprechender Weise berechnet sich für das Gleichgewicht Brom-Bromat in alkalischer Lösung:

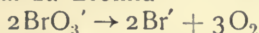


$$3Br_2 + 6OH' \rightleftarrows 5Br' + BrO_3' + 3H_2O$$

$$K = [Br']^5 \cdot [BrO_3'] / [Br_2]^3 \cdot [OH']^6 = 10^{51}.$$

Es ergibt sich also, daß in saurer Lösung das Gleichgewicht praktisch ganz auf seiten des Broms, in alkalischer Lösung auf seiten des Bromats liegt.

Schließlich ermöglichen die Oxydationspotentiale oder die Gleichgewichtskonstanten noch den potentiellen Sauerstoffdruck zu berechnen, der beim Zerfall von gelöstem Bromat zu Bromid



$$2BrO_3' \rightarrow 2Br' + 3O_2$$

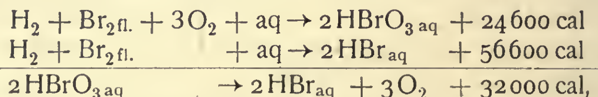
auftreten sollte und gleich den Oxydationspotentialen ein Maß für die Stärke

des Oxydationsmittels gibt. Man erhält für Lösungen, die an Bromat- und Brom-Ion normal sind, den Gleichgewichtsdruck

$$p_{O_2} = 10^{13}\ \text{Atm.},$$

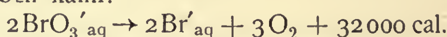
der sich wiederum zwischen die entsprechenden Sauerstoffdrucke von Chlorat (10^{14} Atm.) und Jodat (10^{-9} Atm.) einordnet.

Die Wärmetönung des Zerfalls von Bromat in Bromid und Sauerstoff ergibt sich aus den Bildungswärmen von Bromsäure und Bromwasserstoff (Thomsen):



$$H_2 + Br_{2\,fl.} + 3O_2 + aq \rightarrow 2HBrO_{3\,aq} + 24600\ \text{cal}$$
$$H_2 + Br_{2\,fl.} + aq \rightarrow 2HBr_{aq} + 56600\ \text{cal}$$
$$2HBrO_{3\,aq} \rightarrow 2HBr_{aq} + 3O_2 + 32000\ \text{cal},$$

wofür man wegen der annähernd gleich starken Dissoziation der beiden Säuren auch schreiben kann:

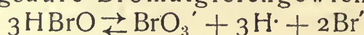


$$2BrO_3'{}_{aq} \rightarrow 2Br'_{aq} + 3O_2 + 32000\ \text{cal}.$$

Dagegen berechnet sich aus den Oxydationspotentialen die Affinität dieses Vorganges bei 25⁰ für Sauerstoff von 1 Atm. und Einheitskonzentration von BrO_3' und Br' zu 53000 cal und für andere Bromat- und Bromidkonzentrationen zu

$$A_{25} = 53000 - 2720 \log [Br'] / [BrO_3']\ \text{cal}.$$

Aus dem Unterbromigsäure- und dem Bromatgleichgewicht ergibt sich für das Unterbromigsäure-Bromatgleichgewicht



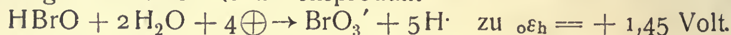
$$3HBrO \rightleftarrows BrO_3' + 3H^{\cdot} + 2Br'$$

$$K = \frac{[H^{\cdot}]^3[Br']^2[BrO_3']}{[HBrO]^3} = 5 \cdot 10^{-9} \quad (\text{bei } 25^0)$$

und

$$K' = \frac{[Br']^2[BrO_3']}{[HBrO]^3[OH']^3} = 10^{34},$$

und weiterhin das Oxydationspotential der Bromsäure (des BrO_3'-Ions) mit unterbromiger Säure als Reduktionsprodukt



$$HBrO + 2H_2O + 4\oplus \rightarrow BrO_3' + 5H^{\cdot} \quad \text{zu } {}_0\varepsilon_h = +1{,}45\ \text{Volt}.$$

Für alkalische Lösung läßt sich zurzeit nur ein oberer Grenzwert angeben:



$$BrO' + 4OH' + 4\oplus \rightarrow BrO_3' + 2H_2O \quad {}_0\varepsilon_h < +0{,}52\ \text{Volt}.$$

Das energetische Verhältnis der vier Oxydationsstufen



Bromid → Brom → Hypobromit → Bromat

geht am besten aus einer Zusammenstellung sämtlicher Oxydationspotentiale zwischen diesen Stufen hervor. In der folgenden Tabelle sind diese Normalpotentiale (unter abgekürzter Bezeichnung der betreffenden Vorgänge) nach steigenden Werten angeordnet, und zwar einerseits für normal-saure, anderseits für normal-alkalische Lösung. Die Verschiebung des Oxydationspotentials von saurer zu alkalischer Lösung ist für die verschiedenen Vorgänge nicht die gleiche, sondern hängt von dem Verhältnis des Molekularkoeffizienten m, mit dem sich $H^{\cdot}$ bzw. OH' an dem potentialbestimmenden Vorgange beteiligen, zu der Anzahl n der dabei übertragenen Valenzladungen ab. Da $[H^{\cdot}] \cdot [OH']$ bei Zimmertemperatur etwa 10^{-14} beträgt, so ist der Unterschied von ${}_0\varepsilon_h$ in saurer und alkalischer Lösung:

$$\frac{m}{n} \cdot 14 \cdot 0{,}059\ \text{Volt}.$$

Das Brom-Bromid-Potential ist natürlich, da $m = o$, von der Acidität der Lösung unabhängig und rückt daher beim Übergang von saurer zu alkalischer Lösung von der niedersten zu der höchsten Stelle. Die unterbromige Säure ist wegen ihrer geringen elektrolytischen Dissoziation in saurer Lösung nur als undissoziierte Säure, die starke Bromsäure in allen Fällen nur in Form ihres Anions als Reaktionsteilnehmer betrachtet worden.

Zur Bewertung der Oxydationskraft ist noch das Sauerstoffpotential in saurer und alkalischer Lösung an den betreffenden Stellen eingereiht worden.

Die Normalpotentiale beziehen sich, soweit Br_2 daran beteiligt ist, nicht auf Sättigung an Brom, sondern auf die fingierte Konzentration 1 Mol Br_2 in 1 Liter.

Normalpotentiale von Brom und seinen Verbindungen.

[H·] = 1		[OH′] = 1	
Vorgang	$_0\varepsilon_h$	Vorgang	$_0\varepsilon_h$
Br′ → Br_2	+ 1,10	Br_2 → BrO′	> + 0,39
(H_2O → O_2	+ 1,23)	(OH′ → O_2	+ 0,41)
Br′ → HBrO	+ 1,35	Br_2 → BrO_3′	+ 0,51
Br′ → BrO_3′	+ 1,42	BrO′ → BrO_3′	< + 0,52
HBrO → BrO_3′	+ 1,45	Br′ → BrO_3′	+ 0,60
Br_2 → BrO_3′	+ 1,49	Br′ → BrO′	> + 0,75
Br_2 → HBrO	+ 1,59	Br′ → Br_2	+ 1,10

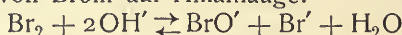
Zwischen der unterbromigen Säure HBrO und der Bromsäure $HBrO_3$ sollte man aus Stetigkeits- und Analogiegründen das Vorhandensein der bromigen Säure $HBrO_2$ mit dem Anion BrO_2′ vermuten, ohne daß aber bisher diese Säure oder ihre Salze isoliert werden konnten. Nach A. H. Richards[411]) soll beim Zusatz überschüssigen Broms zu einer konzentrierten Lösung von $AgNO_3$ die zunächst gebildete unterbromige Säure durch Brom weiter zu bromiger Säure oxydiert werden; jedenfalls führen zahlreiche, die elektrolytische und chemische Reduktion der Bromsäure begleitende Erscheinungen übereinstimmend zur Annahme der intermediären Bildung und Existenz des Bromitions oder der bromigen Säure als Zwischenstufe bei der Reduktion von Bromation zu Bromion. Vgl. hierüber S. 311 ff.

Ähnlich sollte man als Zwischenstufe zwischen Bromation einerseits und Bromion und Sauerstoff andererseits die Existenz eines Perbromations BrO_4′ vermuten*), doch waren die Bemühungen zu dessen Auffindung bisher vergeblich. Die Angaben über die Darstellung der Überbromsäure von Kämmerer[412]) und Muir[413]) (Bildung aus Überchlorsäure und Brom) wurden in der Folge von Muir[414]) selbst, dann von Macivor[415]), Wolfram[416]) und von Michael und Conn[417]) bestritten, welch letztere den Nachweis führten, daß Brom weder bei Einwirkung auf Cl_2O_7 noch auf $HClO_3$ Perbromsäure bildet. Auch bei Elektrolyse von Bromalkalien entsteht kein Perbromat

*) Vgl. indessen das analoge Perjodat, das energetisch nicht zwischen Halogenat einerseits und Halogenion und Sauerstoff andererseits, sondern vielmehr zwischen Hypohalogenit und Halogenat gelegen ist. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß eine derartige, bisher nicht vermutete Lage des Perbromats eine Ursache der bislang ergebnislosen Bemühungen zu seiner Auffindung wäre

(E. Müller[418])), desgleichen nicht beim Erhitzen bromsaurer Alkalien (Rammelsberg[419]), Marignac[420])) oder bei Einwirkung von Oxydationsmitteln ($HClO_3$, HJO_3, $KMnO_4$) auf Bromsäure (Rammelsberg), auch nicht bei Behandlung von Ag_2O mit einem Chlor-Bromgemisch (Philipp[421])), Verhältnisse, unter denen bei Ersatz von Brom durch Jod Überjodsäure entsteht. Das Perbromation und seine Säure sind also vorerst als nicht existenzfähig anzusehen.

Kinetik der Bromsauerstoffsäuren. Die Hypobromitbildung bei der Einwirkung von Brom auf Alkalilauge:



$$Br_2 + 2OH' \rightleftarrows BrO' + Br' + H_2O$$

läßt sich in die Teilreaktionen zerlegen:



$$Br_2 + OH' \rightleftarrows HBrO + Br'$$

und



$$HBrO + OH' \rightleftarrows BrO' + H_2O\,.$$

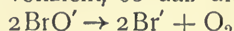
Nur der letztere Vorgang verläuft als Neutralisation bzw. Hydrolyse wohl stets praktisch momentan bis zum Gleichgewicht; daß dies nicht in gleichem Maße für die erstere Reaktion zutrifft, zeigen die Beobachtungen Skrabals[263]), wonach ein so gut wie quantitativ zu HBrO führendes Reaktionsgemisch von Brom und Natronlauge erst nach wochenlangem Stehen den reinen, der unterbromigen Säure eigentümlichen Geruch nach Jasmin gibt, während es im frisch bereiteten Zustand den lackartigen Mischgeruch von HBrO und Br_2 zeigt (Skrabal und Artmann). Desgleichen erfährt auch die Gleichgewichtseinstellung von rechts nach links mit abnehmender HBrO- und Br'-Konzentration und zunehmender OH'-Konzentration eine Verzögerung. Im einzelnen ist jedoch über den Mechanismus der Hypobromitbildung aus Brom und Lauge, hauptsächlich wohl infolge der Unmöglichkeit einer analytischen Trennung von Brom und Hypobromit, wenig bekannt. Die allfällige Folgereaktion



$$Br_2 + HBrO \rightleftarrows HBr_3O$$

(vgl. S. 300) verläuft jedenfalls nach beiden Richtungen äußerst schnell, so daß zwischen diesen drei Komponenten praktisch stets ebenso Gleichgewicht herrscht, wie zwischen Tribromion und seinen Dissoziationsprodukten. Ein anderer Ausdruck hierfür ist, daß HBr_3O bei allen seinen chemischen Betätigungen ebenso wie freies Brom wirkt.

Das derartig primär gebildete Hypobromit ist nun weiterer Umwandlung fähig, die einerseits zur Sauerstoffentwicklung, andererseits zur Bildung sauerstoffreicherer Bromionoxyde zu führen vermag. Weitaus wichtiger und kinetisch eingehender studiert ist die letztere Umwandlung, während der Mechanismus und die Bedingungen der Sauerstoffentwicklung noch wenig erforscht sind, wie ja auch bei analogen Verbindungen die Sauerstoffentwicklung den verschiedensten, oft unkontrollierbaren — katalytischen — Einflüssen unterliegt. Der Betrag der Sauerstoffentwicklung aus Hypobromit wächst — schon aus energetischen Gründen (vgl. S. 300) — mit steigender OH'-Konzentration, findet in schwach alkalischer Lösung überhaupt nicht oder nur äußerst langsam statt (Skrabal[263])), wird jedoch bei größerer Alkalikonzentration schon merklich; immerhin mag angemerkt werden, daß sich die Umwandlung des Hypobromits in Bromat im allgemeinen ohne wesentlichen Verlust an Gesamtsauerstoff vollzieht, so daß die Reaktion



$$2BrO' \rightarrow 2Br' + O_2$$

meist nur als sekundäre Begleiterscheinung auftritt. Die folgende Zusammen-

stellung gibt nach Versuchen Kretzschmars[406]) eine Übersicht über das Ausmaß der Sauerstoffentwicklung unter verschiedenen Bedingungen bei einem ursprünglichen Hypobromitsauerstoffgehalt von durchschnittlich 0,74 g in 100 ccm und zeigt gleichzeitig auch das Fehlen einer durchsichtigen Gesetzmäßigkeit.

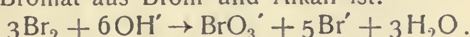
Temperatur	Alkalität	Nach der Zeit von	Verlust an Gesamtsauerstoff in Proz.
Zimmertemperatur	0,045 n	10 Monaten	2,7
50°	0,045 n	24 Stunden	4,2
50°	0,48 n	24 "	6,6
50°	0,91 n	24 "	3,8
50°	1,89 n	24 "	1,2
80°	0,48 n	4 "	3,0
80°	1,89 n	4 "	0,0

Bei weitem deutlicher tritt der Zwischenstufencharakter und hiermit die instabile Natur des Hypobromits in seiner Umwandlung zu Bromat zutage, die im Endergebnis durch die Gleichung



$$3\,BrO' \rightarrow BrO_3' + 2\,Br'$$

wiedergegeben wird, und die gleichzeitig die wesentliche Zwischenreaktion bei Bildung von Bromat aus Brom und Alkali ist:



$$3\,Br_2 + 6\,OH' \rightarrow BrO_3' + 5\,Br' + 3\,H_2O\,.$$

Einwirkung von Brom auf Alkali führt nämlich unter allen Umständen zunächst zu Hypobromit (Kretzschmar) oder nach Skrabal zu einer unbeständigen Form davon, der der Charakter von Primäroxyden zuzusprechen ist. Die Bedingungen für die Bildung von Bromat aus Brom und Alkali sind daher identisch mit den Bedingungen für dessen Bildung aus dieser Zwischenstufe.

Diese Bedingungen lassen sich zunächst empirisch dahin zusammenfassen, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Bromat aus Hypobromit bei geringem OH'-Gehalt mit abnehmender OH'-Konzentration, bei großem OH'-Gehalt mit zunehmender OH'-Konzentration ansteigt. Eine genaue Angabe der Grenze ist wegen der Rolle, welche die Hypohalogenitkonzentration spielt, untunlich. Die Bildungsgeschwindigkeit der Halogenate nimmt in der Reihenfolge Chlor, Brom, Jod zu, derart, daß ceteris paribus die Bromatbildung etwa 100 mal rascher als die Chloratbildung (Kretzschmar) und etwa 30000 mal langsamer als die Jodatbildung erfolgt (Skrabal). Die Geschwindigkeit steigt also außerordentlich mit steigendem Atomgewicht. Die OH'-Konzentration, bei der noch Halogenat entsteht, liegt für Brom erheblich höher, als für Chlor, wo für praktisch meßbare Chloratbildung ein die OH'-Konzentration des Wassers unterschreitender Betrag, also geradezu saure Lösung erforderlich ist. Immerhin ist es möglich, bromatfreie Hypobromitlösungen durch Einwirkenlassen von Brom auf Lauge herzustellen. Bei vorsichtigem Arbeiten betragen hierbei die Verluste an Hypobromitsauerstoff durch Umwandlung in Bromatsauerstoff selbst nach Tagen nur wenige Prozente, können sich aber bei ungeeigneter Arbeitsweise bis zu 10 Proz. steigern (Gräbe[422])).

Die Unbeständigkeit des Hypobromits wird durch Temperatursteigerung beträchtlich erhöht, desgleichen wird die Bromatbildung durch Elektrolyte, ganz besonders durch Bromide wesentlich begünstigt. Die folgende Tabelle,

die einigen Versuchsreihen Kretzschmars[406]) entnommen ist, mag über die Umwandlungsgeschwindigkeit Hypobromit → Bromat bei wechselnder OH′-Konzentration und verschiedenen Temperaturen orientieren.

Ursprüngl. Gehalt an Hypobromitsauerstoff u. Bromatsauerstoff	g/100 ccm 0,74 0,00		g/100 ccm 0,76 0,02		g/100 ccm 0,70 0,01		g/100 ccm 0,77 0,02	
[OH′]	0,045 n		0,48 n		0,91 n		1,89 n	
Zeitdauer nach Beginn des Versuchs	Zimmertemp.	50°	Zimmertemp.	50°	Zimmertemp.	50°	Zimmertemp.	50°
	g Hypobromitsauerstoff in 100 ccm							
1/4 Stunde	—	0,54	—	0,74	—	0,68	—	0,75
2 1/2 Stunden	—	0,51	—	0,69	—	0,64	—	0,66
3 1/2 "	—	0,45	—	0,64	—	0,60	—	0,62
4 1/2 "	—	0,14	—	0,62	—	0,58	—	0,57
5 1/2 "	—	0,13	—	0,60	—	0,56	—	0,54
18 1/2 "	—	0,05	—	0,45	—	0,41	—	0,36
19 1/2 "	—	—	—	0,44	—	0,40	—	0,34
1 Tag	0,72	—	0,76	0,39	0,70	0,35	0,77	0,30
2 Tage	0,71	—	0,76	—	0,69	—	0,76	—
3 "	0,70	—	0,73	—	0,69	—	0,75	—
11 "	0,67	—	0,71	—	0,64	—	0,65	—
22 "	0,59	—	0,63	—	0,56	—	0,54	—
46 "	0,43	—	0,51	—	0,45	—	0,40	—

Bezüglich des Mechanismus der Bromatbildung nimmt Kretzschmar im Anschlusse an die Foerstersche Theorie der Chloratbildung Oxydation des Hypobromitions durch unterbromige Säure an:



$$2\,HBrO + BrO' = BrO_3' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Br',$$

und fand an der Hand der kinetischen Gleichung

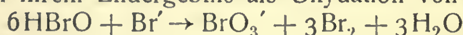
$$-\frac{d[BrO']}{dt} = k\,[HBrO]^2\,[BrO']$$

oder, da [HBrO] infolge von Rückbildung aus BrO′ und H· während der Versuchsdauer praktisch unverändert blieb,

$$-\frac{d[BrO']}{dt} = k'\,[BrO']$$

leidlich gute monomolekulare Konstanten. $k = k'/[HBrO]^2$ ist etwa 100 mal so groß, wie der entsprechende Koeffizient bei der Chloratbildung.

Diese Theorie deutet die zunehmende Unbeständigkeit des Hypobromits mit abnehmender OH′-Konzentration, die Wirkung überschüssigen Broms (Bildung von HBrO), den unterschiedlichen Einfluß der gleichen OH′-Konzentration auf die Bromat- und Chloratbildung (HBrO ist wegen ihres schwächer sauren Charakters bei gleicher Konzentration noch mit mehr OH′-Ion verträglich als HClO), den Temperatureinfluß (über den gewöhnlichen Temperaturkoeffizienten chemischer Reaktionen lagert sich der Temperatureinfluß auf die HBrO-Konzentration infolge zunehmender Hydrolyse). Die Rolle der Bromionen erklärt Kretzschmar der Hauptsache nach durch eine sich in ihrem Endergebnis als Oxydation von Bromid zu Bromat



$$6\,HBrO + Br' \rightarrow BrO_3' + 3\,Br_2 + 3\,H_2O$$

darstellende Reaktionenfolge.

Die Beschleunigung der Bromatbildung durch Bromionen vermag indessen diese Theorie dort nicht zu deuten, wo infolge der eingehaltenen Versuchsbedingungen Zusatz von Bromionen die Konzentrationen der maßgebenden Reaktionsteilnehmer praktisch nicht verändern kann; sie versagt insbesondere in alkalischer Lösung, wo sie die allerdings außerordentlich viel langsamer erfolgende Bromatbildung nicht zu erklären vermag.

Wesentlich anders ist die von Skrabal[263]) für die Umwandlung von Hypobromit in Bromat aufgestellte Geschwindigkeitsgleichung. Unter Bedingungen, unter denen das gesamte Hypobromit als HBrO vorhanden war (NaBrO in Gegenwart von viel Na_2CO_3 und $NaHCO_3$) fand Skrabal die kinetische Gleichung

$$-\frac{d[HBrO]}{dt} = k\frac{\{[Br'] + e[E]\}}{[OH']}[HBrO]^2$$

gut erfüllt; hierin ist, falls die Konzentrationen in Molen auf 1 Liter, die Zeit in Minuten ausgedrückt wird, $k = 2 \cdot 10^{-4}$ (bei 25⁰), E die Elektrolytkonzentration, e nur annähernd eine Konstante, 0,5, die jedoch von den Versuchsbedingungen abhängig ist und bei sehr großen Werten des Verhältnisses $[OH']:[Br']$ größer als 1 wird. Diese Gleichung wäre theoretisch so zu deuten, daß die Bromatbildung unter diesen Bedingungen über HBr_3O erfolgt, dessen Konzentration gemäß dem sich schnell einstellenden Gleichgewichte

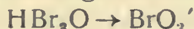


$$2\,HBrO + Br' \rightleftarrows HBr_3O + OH'$$

durch die Beziehung

$$[HBr_3O] = K[H^\cdot][Br'][HBrO]^2$$

gegeben ist, und daß die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion

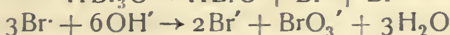


$$HBr_3O \rightarrow BrO_3'$$

monomolekular in bezug auf HBr_3O und von anderen Molekelgattungen unabhängig ist. Dieser Bedingung würde etwa durch die Annahme intermediär entstehender Bromkationen



$$HBr_3O \rightarrow HBrO + Br^\cdot + Br'$$



$$3\,Br^\cdot + 6\,OH' \rightarrow 2\,Br' + BrO_3' + 3\,H_2O$$

Genüge geschehen, sofern die erstere Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Der Temperaturkoeffizient der Hypobromitumwandlung in Laugenlösungen ist 2,9[264a]), in Carbonat-Bicarbonatlösungen 1,7. In „elektrolytfreien Lösungen" würde die Bromatbildung aus HBrO 440000mal langsamer verlaufen als die analoge Jodatbildung; unter den experimentell allein zugänglichen Bedingungen ($E > 0$) wird dieses Verhältnis wohl kleiner, liegt aber noch immer in der Größenordnung von etwa 10^4.

Liegt nun auch der Gültigkeitsbereich obiger Gleichung zurzeit außerhalb des Gebietes alkalischer Hypobromitlösungen, falls und so weit Hypobromit in diesen als BrO' zugegen ist, und auch außerhalb saurer Lösungen (freies Brom neben unterbromiger Säure), so scheint die durch sie ausgedrückte Kinetik der Unterbromigsäure-Bromat-Umwandlung dennoch von typischer Bedeutung zu sein; wenigstens machen dies die von demselben Autor in weitem Ausmaß bei Jod aufgedeckten, ganz analogen Verhältnisse sehr wahrscheinlich.

Zusammenfassend läßt sich wohl sagen, daß eine die Gesamterscheinungen bei Umwandlung von Hypobromit in Bromat unter allen Verhältnissen befriedigend aufklärende Theorie zurzeit noch nicht gegeben ist.

Spezielle Chemie der Bromsauerstoffsäuren.

Hypobromit und unterbromige Säure. Die unterbromigsauren Salze wurden von Balard[424]) entdeckt, und zwar beim Versetzen von Alkali mit einer zur völligen Sättigung ungenügenden Menge Brom, also nach derselben Methode, die auch heute noch zur Darstellung von Hypobromiten dient; er charakterisiert sie als bleichende Verbindungen, die außerdem die Eigenschaft haben, NH_3 unter Aufbrausen zu zersetzen. Balards Versuche wurden von Dancer[206]) bestätigend nachgeprüft. Die Beständigkeit der Hypobromite[422, 425a]), sowie die hiermit in nahem Zusammenhang stehende Theorie ihrer Darstellung entweder durch Einwirkung von Brom auf Alkali oder durch Elektrolyse von Bromidlösungen ist teils in den vorangehenden Abschnitten, teils im Kapitel „Elektrolyse wässeriger Lösungen von Bromalkalien" (S. 316) erörtert. Man wird hieraus unschwer ableiten können, daß sowohl überschüssiges Brom, als auch (— allerdings in erheblich geringerem Grade —) großer Überschuß von Lauge die Umwandlung von Hypobromit in Bromat begünstigen. Auch der schädigende Einfluß einer Temperaturerhöhung bedarf kaum mehr eines besonderen Hinweises. Hieraus ergeben sich von selbst die besten Darstellungsbedingungen: Eintragen von Brom in Lauge (nicht umgekehrt!) unter lebhaftem Umschwenken und Kühlen. Auf diese Weise lassen sich bei vorsichtigem Arbeiten fast oder sogar ganz bromatfreie Hypobromitlösungen herstellen (Kretzschmar[406])). Derartig bereitete Lösungen sind gelb und zeigen Geruch nach Jasmin; dieser Geruch mag wohl weniger dem Salz, als der infolge Hydrolyse stets vorhandenen, flüchtigen unterbromigen Säure zukommen; konzentrierte Hypobromitlösungen haben nach einer Angabe von Pauli[423]) terpentinartigen, frischbereitete infolge des Nebeneinanderbestehens von Brom und unterbromiger Säure lackartigen Geruch (vgl. S. 304).

In festem, reinem, kristallisiertem Zustande sind Hypobromite bisher kaum noch erhältlich gewesen, vielleicht mit Ausnahme von $Ba(BrO)_2$, das zersetzliche Kristalle bilden soll. Im allgemeinen tritt beim Versuch der Ausscheidung der festen Salze aus ihren Lösungen teilweise Umwandlung in Bromat unter Bildung von Nebenprodukten (Oxybromid) auf; bei den Schwermetallsalzen der unterbromigen Säure ist diese Zersetzung durch ihre weitgehende Hydrolyse besonders begünstigt, ihre Reindarstellung also besonders erschwert.

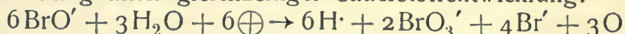
Als direktes Oxydationsprodukt von Br'-Ion soll Hypobromition durch Einwirkung von Ozon auf KBr-Lösung entstehen (Garzarolli-Turnlackh[425b])).

Elektrolyse von Hypobromitlösungen führt zu Bromat durch Oxydation des BrO'-Ions zu BrO_3'-Ion



$$BrO' + 2O'' + 4\oplus \rightarrow BrO_3' \quad \text{(vgl. S. 319)},$$

wesentlich abweichend vom Verhalten des Hypochlorits, nach dessen Analogie man Bromatbildung unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung:



$$6BrO' + 3H_2O + 6\oplus \rightarrow 6H^{\cdot} + 2BrO_3' + 4Br' + 3O$$

erwartet hätte. Demzufolge liefert bromidfreies Hypobromit (dargestellt durch Neutralisierung von HBrO mit NaOH) bei seiner Elektrolyse kein Bromid (Kretzschmar).

Die thermochemischen Daten der Hypobromitbildung bei der Auflösung von Brom in Natronlauge sind nach Thomsen[426]) die folgenden:

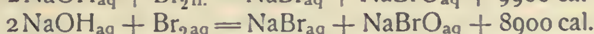


$$2\,NaOH_{aq} + Br_{2\,Gas} = NaBr_{aq} + NaBrO_{aq} + 17\,300\ cal,$$

daher



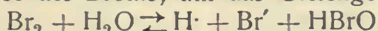
$$2\,NaOH_{aq} + Br_{2\,fl.} = NaBr_{aq} + NaBrO_{aq} + 9900\ cal$$



$$2\,NaOH_{aq} + Br_{2\,aq} = NaBr_{aq} + NaBrO_{aq} + 8900\ cal.$$

Berthelot[427]) fand für die Wärmetönung der zweitgenannten Reaktion einen erheblich abweichenden Wert (12000 cal), der aber weniger zuverlässig sein dürfte.

Unterbromige Säure, HBrO. Die Bildung der unterbromigen Säure erfolgt durch Hydrolyse des Broms; um das Gleichgewicht



$$Br_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Br' + HBrO$$

möglichst nach rechts zu verschieben, muß einerseits die $H^{\cdot}$- und Br'-Konzentration herabgedrückt, anderseits die durch die Zurückdrängung der $H^{\cdot}$-Ionen beförderte Hypobromitbildung im Sinne der von links nach rechts gelesenen Gleichung



$$HBrO \rightleftarrows H^{\cdot} + BrO'$$

eingeschränkt werden, da sonst gemäß dem früher Gesagten aus HBrO und BrO' Bromat entstünde. Diese drei Bedingungen lassen sich am geeignetsten durch Zufügung eines Schwermetalloxyds erfüllen, dessen Bromid schwer löslich und dessen Hypobromit weitgehend hydrolysiert ist. Hierzu eignet sich besonders HgO (Spiller[428]), Schönbein[429]), Dancer[206])), auch Ag_2O, wobei jedoch unter Sauerstoffentwicklung die unterbromige Säure teilweise zersetzt wird[206, 428]), ferner auch Schwermetallsalze, wie $Hg(NO_3)_2$[428, 429]), $HgCl_2$, Quecksilberacetat[429]), $AgNO_3$[428, 430]) usw.

Zur Darstellung einer Lösung von unterbromiger Säure (Kretzschmar[406])) wird am besten aus $HgCl_2$ und KOH bereitetes, fein verteiltes, feuchtes Quecksilberoxyd mit der äquivalenten Menge Brom geschüttelt und die momentan gebildete HBrO auf dem Wasserbade bei 20° bis 30° im luftverdünnten Raum (15 bis 20 mm Quecksilber) abdestilliert. Eine stärkere Säure als etwa 0,1 bis 0,15 g Hypobromitsauerstoff in 100 ccm enthaltend (also etwa 0,01 normal) ist auf diese Weise kaum erzielbar; das Destillat ist strohgelb gefärbt und riecht jasminartig. Auch durch Einleiten von CO_2 in verdünnte Hypobromitlösung und Abdestillieren der in Freiheit gesetzten Säure bei 40° unter vermindertem Drucke lassen sich reine, allerdings sehr verdünnte HBrO-Lösungen darstellen.

Der Charakter der HBrO als äußerst schwacher Säure (jedenfalls weit schwächer als z. B. CO_2, HClO, H_2S) wurde schon oben (S. 298) gekennzeichnet. Möglicherweise ist die Schwäche der unterbromigen Säure übrigens nur scheinbar, indem die in wässeriger Lösung vorherrschenden Molekeln das Anhydrid Br_2O sein könnten, der geringfügige hydratisierte Anteil seinerseits aber stark dissoziiert sein mag (Abegg und Abel[104])).

Ihre Neutralisationswärme wird von Ostwald[432]) gleich der der unterchlorigen Säure, also zu rund 10000 cal geschätzt. Ihre Bildungswärme[432]) ist



$$H + Br_{Gas} + O + aq = HBrO_{aq} + 29\,800\ cal$$



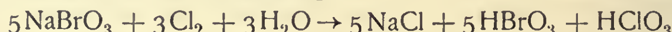
$$H + Br_{fl.} + O + aq = HBrO_{aq} + 26\,100\ cal.$$

Lösungen von unterbromiger Säure wirken bleichend. Mit H_2O_2 entwickeln sie stürmisch Sauerstoff (Tanatar[431])).

Bromat und Bromsäure. Das Entstehen von Bromat bei Einwirkung von Brom auf Alkali wurde gleichfalls schon gelegentlich der Entdeckung des Broms (Balard) beobachtet. Die Bedingungen der Bildung und der elektrolytischen Darstellung von Alkalibromat sind S. 305 und S. 318f. erörtert.

Hier sei nur unter Hinweis auf S. 317 hervorgehoben, daß der Kunstgriff E. Müllers[418]), dem Elektrolyten etwas K_2CrO_4 zuzusetzen, eine fast quantitative Ausbeute an Bromat bei der Elektrolyse von Bromidlösungen ermöglicht, sofern bei etwa 80° und mit glatter Anode elektrolysiert wird (Kretzschmar[406])). Vaubel[435]) erlangte gute Bromatausbeuten durch Trennung der Anoden- von der Kathodenflüssigkeit mittels Diaphragmas.

Substitution des Chlors in Chloraten durch Einwirkung von Brom auf deren wässerige Lösung erfolgt nicht (Baumhauer[436])) oder wenigstens nicht glatt; nach stundenlangem Stehen unter Lichtabschluß wird eine Reaktion eingeleitet, die zu Bromid, Chlorsäure und Bromsäure führt, also zu denselben Produkten, die bei Einwirkung von Chlor auf Bromat entstehen. Letztere Reaktion scheint nach der Gleichung



$$5\,NaBrO_3 + 3\,Cl_2 + 3\,H_2O \rightarrow 5\,NaCl + 5\,HBrO_3 + HClO_3$$

vor sich zu gehen, die jedoch von einigen Nebenreaktionen begleitet ist, wobei auch Brom in Freiheit gesetzt wird. Die Gesamtheit der Umsetzungen kommt selbst nach Tagen noch nicht zum Abschluß und ist in ihrer Kompliziertheit noch wenig geklärt; durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr wird der Vorgang sehr beschleunigt. Analog liegen die Verhältnisse bei Einwirkung von Jod auf Bromate oder von Brom auf Jodate (Potilitzin[437])).

Mikroorganismen vermögen Bromide — wahrscheinlich über Zwischenverbindungen — in Bromate zu verwandeln, andererseits aber auch unter Ausschluß von Luft den umgekehrten Abbau durchzuführen; auf die erstere Tätigkeit ist wahrscheinlich das übrigens nur geringfügige Vorkommen von Bromaten in den Mutterlaugen des Chilesalpeters zurückzuführen (Mintz[31a])). Ammoniumpersulfat oxydiert bei Gegenwart von HNO_3 oder $AgNO_3$ Bromide teilweise zu Bromaten[438]).

Beim Schmelzen geht Alkalibromat in Bromid über, ohne seine Farbe zu verändern (Cook[439])); Perbromat entsteht nicht (Rammelsberg[419])). Im Sonnenlicht ziemlich beständig, wird Bromatlösung durch ultraviolette Strahlen zu Bromid reduziert, und zwar genau proportional der Expositionsdauer; Gegenwart von Zucker beschleunigt die Reduktion, und zwar bei Bromaten erheblicher als bei Chloraten, die aber der reduzierenden Wirkung ultravioletten Lichtes stärker unterliegen als Bromate (Roß[440a])).

Bromate sind leicht in fester Form rein darstellbare, gut kristallisierbare, farblose Verbindungen; sie kristallisieren teils mit, teils ohne Kristallwässer. Unter den Salzen der Alkalien ist $KBrO_3$, als in Wasser schwer löslich, besonders charakteristisch, während die Bromate der übrigen Alkalien sehr leicht löslich sind; NH_4BrO_3 ist explosionsartig zersetzlich (Rammelsberg[440b])). Auch die Bromate der alkalischen Erden sind, zumal in heißem Wasser, leicht löslich; die Löslichkeit der Schwermetallsalze, die oft auch, wie die von Cu und Hg, basischen Charakter haben, ist gering. Fast alle Bromate geben beim Erhitzen unter Umwandlung in Bromid Sauerstoff ab.

Die Darstellung einer Lösung von Bromsäure erfolgt zweckmäßig über $Ba(BrO_3)_2$ durch Zersetzung mit H_2SO_4 (Balard, Rammelsberg[419])); eine genaue und sehr sorgfältige Beschreibung der Darstellung auf diesem Wege findet man bei Burchard[441]). Sehr rein wird wässerige Bromsäure auch erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Bromwasser oder durch Umsetzung von $AgNO_3$ mit Brom (Kämmerer[442])); Einwirkung von Brom auf Chlorsäure gibt nur spurenweise Bromsäure[442]).

Wasserfreie Bromsäure ist nicht erhältlich, da beim Einengen ihrer Lösungen Zersetzung in Brom und Sauerstoff eintritt; im Vakuum lassen sich konzentrierte Lösungen bis etwa 50 Proz. $HBrO_3$ rein darstellen. Die möglichst eingeengte Säure hat die Zusammensetzung $HBrO_3 + 7H_2O$ [442]).

Wässerige Bromsäure ist in reiner Form monatelang unzersetzt haltbar. Sie ist eine starke Säure, die nach Ostwald[443]) zwischen der stärkeren Bromwasserstoffsäure und der schwächeren Jodsäure steht. Die molekulare Leitfähigkeit Λ ihrer wässerigen Lösungen von der Verdünnung v Liter/Mol bestimmte Ostwald[444]) bei 25^0:

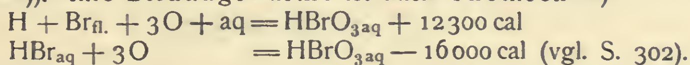
v	32	64	128	256	512	1024
Λ	359	370	381	390	396	401.

Da HBr bei 25^0 in der Verdünnung $v = 1024$ die molekulare Leitfähigkeit 405 zeigt, so muß das Bromation annähernd die gleiche elektrolytische Beweglichkeit haben wie das Bromion.

In z. T. stärkeren Lösungen fand Sammet[278]) ebenfalls bei 25^0 die folgenden Leitfähigkeiten, aus denen er unter der Annahme von $\Lambda_\infty = 405$ die Dissoziationgrade γ der Bromsäure berechnete:

v	1	10	100
Λ	271	354	377
γ	0,67	0,87	0,93.

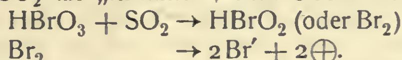
Ihrer Stärke entsprechend, ist die Neutralisationswärme die normale (13700 cal, Thomsen[445])). Ihre Bildungswärme ist nach Thomsen[446])



$$H + Br_{fl.} + 3O + aq = HBrO_{3aq} + 12300 \text{ cal}$$
$$HBr_{aq} + 3O = HBrO_{3aq} - 16000 \text{ cal} \quad \text{(vgl. S. 302).}$$

Vielseitig untersucht sind solche Vorgänge, bei denen Bromsäure als Oxydationsmittel wirkt, also ihrerseits reduziert wird.

Kathodisch ist $HBrO_3$ an Platinelektroden nur langsam und schwierig reduzierbar. Durch Zusatz von SO_2 wird unter gleichzeitig gesteigerter Depolarisation die Reduktion zu Br'-Ion erheblich beschleunigt; nach Luther und Schilow[447]) liegt hier ein Fall sog. „induzierter Elektrolyse" vor, mit $HBrO_3$ als „Aktor", SO_2 als „Induktor", dem Strom als „Akzeptor":

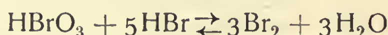


$$HBrO_3 + SO_2 \rightarrow HBrO_2 \text{ (oder } Br_2)$$
$$Br_2 \rightarrow 2Br' + 2\oplus.$$

Der Charakter der Bromsäure als langsamer und offenbar über Zwischenstufen (bromige Säure oder Brom) wirkender Depolarisator kommt auch in der Reststromkurve zum Ausdruck, die von Weigert[448]) aufgenommen wurde. Das nach der Nernstschen Theorie zu erwartende Gebiet der Unabhängigkeit der Reststromstärke („Grenzstrom") von der Spannung ist hier nur auf ein kleines Spannungsintervall von etwa 0,2 bis 0,1 Volt (gegen die Normal-Wasserstoffelektrode) beschränkt, während der Übergang in diesen horizontalen Teil der Stromspannungskurve innerhalb des erheblich großen Intervalles von etwa 0,5 Volt stattfindet. Dieser relativ flache Anstieg, während dessen die Stromstärke von der Rührgeschwindigkeit wenig abhängig ist, ist typisch für langsam wirkende Depolarisatoren, deren (chemische) Depolarisationsgeschwindigkeit gegenüber ihrer Diffusionsgeschwindigkeit nicht überaus groß ist. Offenbar bildet sich als Zwischenstufe ein neues Oxydationsmittel, dessen Konzentration an der Elektrodenoberfläche sowohl durch — meßbar langsam verlaufende — Weiterreduktion, als auch durch Fortdiffusion in die Lösung abnehmen kann. Erst durch Erhöhung des Potentials und

hierdurch auch der Wasserstoffbeladung wächst die Reaktionsgeschwindigkeit auch des intermediären Oxydationsmittels derart, daß für die Depolarisationsgeschwindigkeit schließlich nur die Diffusionsgeschwindigkeit des Depolarisators bestimmend und hiermit das horizontale Reststromgebiet erreicht wird. Aus der Reststromstärke in diesem Gebiete, die die theoretisch geforderte Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit zeigt, berechnete Weigert den Diffusionskoeffizienten der Bromsäure für Zimmertemperatur in den üblichen Einheiten zu D = 1,00. Für die Existenz einer Zwischenstufe ergeben sich ferner speziell durch Vergleichung der Stromstärke bei ruhender und bewegter Elektrode gewisse Anhaltspunkte, die die Bildung von BrO_2'-Ion bei der kathodischen Reduktion von BrO_3' zu Br' sehr wahrscheinlich machen.

Das Gleichgewicht der Reaktion zwischen Bromsäure und Bromwasserstoff:



$$HBrO_3 + 5HBr \rightleftarrows 3Br_2 + 3H_2O$$

ist identisch mit dem der Hydrolyse von Brom zu Bromat, das zwar nicht analytisch, wohl aber elektromotorisch festgelegt werden konnte und oben besprochen worden ist (vgl. S. 301); es ergab sich, daß in saurer Lösung das Gleichgewicht fast ganz auf seiten des Broms liegt.

Die Kinetik dieses Vorganges war Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung von Judson und I. W. Walker[449]), die zu dem interessanten Ergebnisse führte, daß hier eine quadrimolekulare Reaktion vorliegt, die der Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k\,[H^\cdot]^2\,[Br']\,[BrO_3']$$

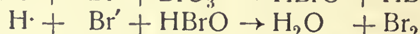
genügt. Für den Zahlenwert des Geschwindigkeitskoeffizienten k ergibt sich nach Versuchen von R. H. Clark[450]), sofern die Konzentrationen in g-Äqu. im Liter, die Zeit in Minuten ausgedrückt wird,

$$k_{BrO_3' \rightarrow Br_2} = 147 \text{ (bei } 30^0).$$

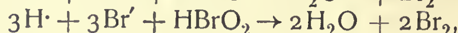
Unter der plausiblen Annahme von Zwischenstufen entspricht diesem Befunde der Mechanismus



$$2H^\cdot + Br' + BrO_3' \rightarrow HBrO + HBrO_2$$



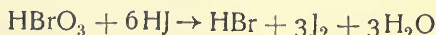
$$H^\cdot + Br' + HBrO \rightarrow H_2O + Br_2$$



$$3H^\cdot + 3Br' + HBrO_2 \rightarrow 2H_2O + 2Br_2,$$

wobei die erstgenannte Reaktion die Geschwindigkeit bestimmt. Bei praktisch konstanter $H^\cdot$-Ionkonzentration, etwa bei Zusatz überschüssiger H_2SO_4, muß die Reaktion bimolekular werden, was sich experimentell bestätigt fand. Unter vergleichbaren Verhältnissen verläuft die Reduktion der Bromsäure durch Bromwasserstoffsäure etwa 58mal (Judson und Walker), nach R. H. Clark bei 30^0 etwa 45mal so langsam, als die Reduktion durch Jodwasserstoffsäure. Die Kinetik der betrachteten Reaktion ergibt sich übrigens auch weiterhin aus der Verfolgung der induzierten Reaktion $HBrO_3 + As_2O_3$ (Schilow[451]), Bowman[452]), vergleiche weiter unten).

Das Gleichgewicht der Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff



$$HBrO_3 + 6HJ \rightarrow HBr + 3J_2 + 3H_2O$$

ergibt sich aus der Kombination des Brom-Bromsäure- mit dem Brom-Jodion-Gleichgewichte. Die Konstante berechnet sich zu

$$\frac{[Br'] \cdot [J_2]^3}{[BrO_3'] \cdot [H^\cdot]^6 \cdot [J']^6} = 10^{81},$$

so daß also die Reaktion praktisch vollständig verlaufen muß.

Die Kinetik dieser Reaktion ist sehr mannigfach untersucht worden, so von Ostwald[453]), Meyerhoffer[454]), Burchard[441]), Magnanini[456]). Dem wahren Sachverhalte ganz nahe kam A. A. Noyes[455]), der nach der Methode der Veränderung der Anfangskonzentrationen die Reaktion bei variierter Bromat- und Jodid-, aber konstant gehaltener — überschüssiger — Säurekonzentration als von zweiter Ordnung erkannte; für wechselnde Säurekonzentration fand er bei Durchrechnung des umfangreichen Zahlenmaterials von Magnanini[456]) die Geschwindigkeit außerdem proportional dem Quadrate der H·-Ion-Konzentration[457]). So gelangte er zu der Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k\,([H^{\cdot}] - x)^2\,([BrO_3{}'] - x)\,([J'] - x)$$

(die eckig eingeklammerten Größen bedeuten die Anfangskonzentrationen), die in neuerer Zeit durch R. H. Clark[450]) an den früheren und an eigenen Versuchen vollkommen bestätigt wurde. Nur glaubte Noyes[457]) die beschleunigende Wirkung der H·-Ionen als eine rein katalytische annehmen zu müssen, indem er den Reaktionsmechanismus



$$BrO_3{}' + J' = BrO_2{}' + JO'$$

zugrunde legte, während wir wohl in Analogie mit der oben besprochenen Bromsäure-Bromidreaktion die H·-Ionen als gleichberechtigte Partner in der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion

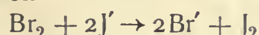


$$2\,H^{\cdot} + BrO_3{}' + J' = HBrO_2 + HJO$$

anzusehen haben. Der Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstante k beträgt nach Clark, wenn wieder die Konzentrationen in g-Äquivalenten auf 1 Liter und die Zeit in Minuten gezählt wird, im Mittel

$$k_{BrO_3{}' \rightarrow J_2} = 6700 \text{ (bei } 30^0\text{ C).}$$

Im Grunde genommen geht mit fortschreitender Reduktion der Bromsäure der Jodwasserstoffoxydation stets auch eine Bromwasserstoffoxydation parallel, die über die Zwischenreaktion



$$Br_2 + 2\,J' \rightarrow 2\,Br' + J_2$$

gleichfalls zu Jod führt; doch da das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten etwa 45 : 1 ist (vgl. vor. Seite), so ist das Ausmaß der letzteren Reaktion, zumal bei geeigneten Versuchsbedingungen, praktisch verschwindend; wohl aber konnte Clark nachweisen, daß in Bromid-Jodidlösungen in der Tat die Oxydation der beiden Halogenide durch Bromsäure mit den ihnen eigenen Geschwindigkeitskonstanten ungestört nebeneinander verläuft.

Ein verzögernder Einfluß des ausgeschiedenen Jods ist nicht vorhanden, so daß die genannte Gleichung den zeitlichen Verlauf der Jodausscheidung, selbst bis zu 95 prozentigem Umsatz des vorhandenen Bromats, gut darstellt (Bowman[458])). Die Trijodionbildung kann mit einem geringfügigen Fehler, die Oxydation des $J_3{}'$-Ions durch $BrO_3{}'$-Ion betreffend, rechnerisch leicht berücksichtigt werden. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion $k_{t+10} : k^t$ zwischen 0^0 und 30^0 ist 1,85.

Die von Ostwald[453]) in weitestem Umfange erwiesene und von Meyerhoffer[454]), und Magnanini[456]) nachgeprüfte Beschleunigung der Reaktion durch Säuren ist, wie bereits erwähnt, kaum mehr als reine Katalyse anzusprechen; unabhängig davon bleibt aber die Tatsache bestehen, daß Säuren die Reaktion zwischen $BrO_3{}'$ und J' in einer Reihenfolge beschleunigen, die —

mit ganz wenig n Ausnahmen, die übrigens auch ihre Erklärung finden — ihrer Leitfähigkeit, also ihren Affinitätskonstanten ausgeprägt parallel geht.

Noch eine große Anzahl anderer Stoffe vermag die Oxydation von Jodwasserstoff durch Bromsäure zu beschleunigen; dank den Bemühungen Ostwalds und seiner Schule, insbesondere Schilows[459]), dürfte in dieser Hinsicht die genannte Reaktion wohl zu den eingehendst untersuchten gehören. Es zeigte sich, daß insbesondere Ferrosalze, aber auch — vielleicht sekundär — Ferrisalze, nicht aber Cobalt- und Nickelsalze beschleunigend wirken, desgleichen, wenn auch in geringerem Grade, $CuCl_2$ und $CuBr_2$, während andere Salze, speziell $CdCl_2$ und $CdBr_2$ — offenbar infolge ihres Komplexbildungsbestrebens — verzögernd wirken, indem sie unter Freimachung ihrer eigenen Säure Jodwasserstoffsäure und Bromsäure teilweise binden und dadurch die Konzentration der Reaktionsteilnehmer verringern. Unter einer großen Anzahl weiterer Katalysatoren ragen insbesondere Molybdänsäure und Chromsäure hervor, während die nahestehende Wolframsäure, desgleichen auch Chromisalz nicht zu wirken scheinen. Bei den beiden erstgenannten Stoffen wächst nach Schilow[459]) die Beschleunigung, das sind die Zeiten für gleiche Mengen ausgeschiedenen Jods, langsamer als die Konzentration des Katalysators; namentlich bei Molybdänsäure ist der Charakter einer logarithmischen Beziehung kaum zu verkennen, indem die Beschleunigungen eine arithmetische Reihe darstellen, wenn die Konzentration in geometrischer Progression ansteigt. Die genaue Geschwindigkeitsgleichung für Chromsäure als Katalysator wurde von R. H. Clark[460]) ermittelt, ohne daß es aber gelang, der mathematischen Beziehung eine durchsichtige Deutung zu geben. Hiernach wirkt Chromsäure, bzw. Bichromat in saurer Bromat-Jodidlösung derart, als ob zwei unabhängige Reaktionen simultan nebeneinander verliefen: die gewöhnliche Reaktion zwischen $HBrO_3 + HJ$ und daneben eine an das Bichromat geknüpfte Reaktion, die gleich der ersten Jod in Freiheit setzt, aber ohne Verbrauch an Bichromat. Die Geschwindigkeit dieses zweiten Vorgangs ist proportional dem Gehalte an Bromat, Jodid, Säure und nahezu (etwas verzögert) proportional der Konzentration an Bichromat. Diese beschleunigende Wirkung der Chromsäure bleibt, was bei dem sonstigen Parallelismus bemerkenswert ist, auf die Reaktion $HBrO_3 + HJ$ beschränkt, indem die Reaktionen $HBrO_3 + HBr$, $HJO_3 + HBr$, $HClO_3 + HBr$, $HClO_3 + HJ$ und $HJO_3 + HJ$ durch die Gegenwart von Bichromat nicht beeinflußt werden. Die Besonderheit dieser Katalyse zeigt sich also auch in diesem ihrem Sondervorkommen.

Erheblich ist die Zahl solcher Oxydationen durch Bromsäure, die nur in Verbindung mit anderen, damit gekoppelten Reaktionen, durch Induktion, zustande kommen, welche Fälle insbesondere durch Luther und Schilow[451]) eingehend untersucht wurden. In der Mehrzahl der Fälle sind es wahrscheinlich die bei der Reduktion der Bromsäure auftretenden Zwischenstufen, bromige Säure $HBrO_2$ und unterbromige Säure HBrO, die als labile, reaktionsfähige Stoffe den rasch verlaufenden, „induzierenden" Oxydationsprozeß zwischen Bromsäure (dem Aktor) und schnell wirkendem Reduktionsmittel (dem Induktor) koppeln mit dem für sich nur langsam oder gar nicht verlaufenden „induzierten" Oxydationsprozeß zwischen der Bromsäure und dem träge oder gar nicht wirkenden Reduktionsmittel (dem Akzeptor). Doch kommen auch andere Möglichkeiten in Betracht, nämlich die Wirkung von Zwischenstufen, welche nicht ein Reduktionsprodukt der Bromsäure, sondern ein Oxydationsprodukt des Induktors sind.

Ein typischer Fall ist die Induktion der Reaktion zwischen Bromsäure und arseniger Säure durch schweflige Säure. SO_2 reduziert $HBrO_3$, wenn auch nicht momentan, so doch unmeßbar schnell, As_2O_3 so gut wie gar nicht; bei Gegenwart von SO_2 (Induktor) wird aber As_2O_3 (Akzeptor) mitoxydiert. Der Reaktionsverlauf teilt sich deutlich in zwei Perioden, die durch einen scharfen Knick in der Reaktionsgeschwindigkeitskurve geschieden sind: in den ersten 10—15 Minuten nimmt mit gleichzeitiger völliger Oxydation von SO_2 der As_2O_3-Gehalt sehr rasch ab; der Induktionsfaktor (Äquivalente oxydiertes As_2O_3)/(Äquivalente oxydiertes SO_2) nähert sich hierbei einem Grenzwert (nahe 2), der dann erreicht wird, wenn in jedem Moment das gebildete Zwischenprodukt (wahrscheinlich $HBrO_2$) ausschließlich zur Oxydation der arsenigen Säure verbraucht wird. Nach Ablauf der ersten Periode, die mit dem Verbrauch an SO_2 beendet ist, geht der Vorgang zwar weiter, aber mit erheblich langsamerer Geschwindigkeit; der Fortschritt ist bedingt durch die primäre Reaktion zwischen $HBrO_3$ und dem in der ersten Periode gebildeten HBr, welch letzterer hier als Induktor wirkt (vgl. weiter unten, Bowman[452]).

Wie durch SO_2 kann die Reaktion $HBrO_3 + As_2O_3$ auch durch Formaldehyd induziert werden, andererseits ist As_2O_3 z. B. durch Indigo ersetzbar (Schaer[461]), ein deutlicher Beweis für die spezifische Bedeutung des Aktors gegenüber Induktor und Akzeptor. Um im erstgenannten Falle die primäre Reaktion rasch zu gestalten, muß Formaldehyd im Überschuß genommen werden, wodurch sich die scharfe Zweiteilung des Reaktionsverlaufs verwischt.

Die Induktion von $HBrO_3 + As_2O_3$ durch Ferrosalz mag wohl gleichfalls über eine Reduktionsstufe der Bromsäure führen, wird aber zumindest teilweise auch über eine Oxydationsstufe des Ferroions vor sich gehen. Nach Manchot ist diese Zwischenstufe Eisenperoxyd. Außerdem scheint nach Schilow[459]) auch eine Komplexbildung zwischen Ferroion und arseniger Säure eine mitwirkende Rolle zu spielen. Die Reaktion verläuft in Gegenwart von $FeSO_4$ in ähnlicher Weise wie mit SO_2; die Geschwindigkeit wird durch eine geknickte Kurve wiedergegeben, deren steiler Ast die Induktion durch Ferrosalz darstellt, während der zweite, sanft ansteigende Teil der Oxydation der arsenigen Säure über den entstandenen Bromwasserstoff zukommt.

Die letztgenannte Reaktion, die Induktion von $HBrO_3 + As_2O_3$ durch Bromwasserstoff bietet ein interessantes Beispiel von Selbstinduktion, indem der primäre Vorgang sich seinen Induktor, Bromion, selbst liefert; daher kommt es, daß in saurer Lösung von Bromsäure und arseniger Säure die Reaktion nach einiger Zeit („Inkubationszeit") von selbst beginnt und mit deutlicher Anfangsbeschleunigung fortschreitet, die Geschwindigkeitskurve also einen Inflexionspunkt aufweist, entsprechend der Differentialgleichung

$$\frac{d[As_2O_5]}{dt} = \frac{dx}{dt} = kx([BrO_3'] - x),$$

wo x die jeweilige Br'-Konzentration bedeutet. Hierbei ist angenommen, daß die Geschwindigkeit der direkten Oxydation von As_2O_3 durch $HBrO_3$ gleich Null und nur die Folge der primären, bei H·-Ionen Überschuß bimolekularen (vgl. S. 312) Reaktion zwischen Br'- und BrO_3'-Ion mit $[BrO_3']$ als Anfangskonzentration ist. Von den möglichen Zwischenstufen Br_2, HBrO und $HBrO_2$ gibt Schilow den beiden letzteren den Vorzug, da diese auch die Zwischenstufen der primären Reaktion sind.

Bowman[452]) sucht allerdings die Berechtigung der Einreihung des genannten Prozesses in die Gruppe der induzierten Reaktionen durch den Nachweis zu widerlegen, daß bei der analogen Reaktion zwischen $HBrO_3$, HJ und As_2O_3 das in Freiheit gesetzte Jod die arsenige Säure nach denselben kinetischen Gesetzen oxydiert, die für die Reaktion zwischen $As_2O_3 + J_2$ maßgebend sind.

In den besprochenen Reaktionen ist $HBrO_3$ durchweg Aktor; doch ist auch ein Fall bekannt, und zwar gerade in bezug auf den Umsatz zwischen Bromsäure und arseniger Säure, wo $HBrO_3$ Akzeptor, der Induktor ein Oxydationsmittel, nämlich Chromsäure, und As_2O_3 Aktor ist (Schilow[451])). Der Verlauf ist wesentlich analog dem mit schwefliger Säure: zwei durch einen scharfen Knick getrennte Kurvenäste, von denen der eine der eigentlichen Induktion, der andere der Folgereaktion $HBrO_3 + HBr$ angehört. Bemerkenswert ist, daß der Induktionsfaktor $\frac{\text{reduziertes } BrO_3'}{\text{reduziertes } CrO_4''}$ hier konstant, nämlich unabhängig von dem Konzentrationsverhältnis $\frac{\text{Akzeptor}}{\text{Induktor}}$ ist, so daß die umgesetzte Menge Bromsäure der Menge zugegebener Chromsäure proportional ist. Der Mechanismus dieser eigentümlichen Oxydationswirkung ist noch nicht bekannt.

Von weiteren Reaktionen der Bromsäure sei erwähnt, daß H_2O_2 $HBrO_3$ unter Entbindung von Sauerstoff und etwas Brom zu HBr reduziert, und zwar nach Tanatar[462]) über Zwischenstufen, einerseits HBrO, andererseits ein höheres Oxyd des Wasserstoffsuperoxyds. Im zugeschmolzenen Rohr wird Bromsäure durch CS_2 zu HBr reduziert[463]).

Die Erkenntnis der Bildungs- und Umsetzungsverhältnisse der Bromsauerstoffsäuren und ihrer Ionen erschließt das Verständnis für die Vorgänge bei der

Elektrolyse wässeriger Lösungen von Bromalkalien.

Die an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt auftretenden Spannungsverhältnisse wurden bereits im Abschnitt „Bromion" (S. 262ff.) erörtert; als das wesentlichste Ergebnis sei hier wiederholt, daß unter allen Verhältnissen der primäre Anodenvorgang in der Entladung des Bromions zu Brom zu erblicken ist, und daß an glatter gegenüber platinierter Elektrode eine Mehrspannung von etwa 0,2—0,3 Volt erforderlich ist. Das so ausgeschiedene Brom bleibt jedoch als solches nicht bestehen, sondern erleidet auf Grund der in den vorangegangenen Abschnitten besprochenen Sachlage mehrfache Umsetzungen, deren Verlauf die Stromausbeute an Hypobromit und Bromat bedingt. Dazu kommt als weiteres Elektrolysenprodukt Sauerstoff durch Entladung von OH'-Ion.

Das Ausbeuteverhältnis an diesen anodischen Elektrolysenprodukten bei Elektrolyse neutraler Bromalkalilösungen zeigt zunächst als empirisches Versuchsergebnis, das unbeschadet einzelner Abänderungen und Ergänzungen sich auch durch neuere Untersuchungen Foersters[281b]) prinzipiell bestätigt fand, die graphische Zusammenstellung nach Kretzschmar in Fig. 7; in dieser sind als Abszissen Amperestunden, als Ordinaten einerseits Gramm aktiven Sauerstoffs in 100 cm^3, anderseits $^1/_{10}$ der Stromausbeute an Sauerstoffgas aufgetragen; die ausgezogenen Linien beziehen sich auf glatte, die gestrichelten Linien auf platinierte Anode.

Die Ergebnisse sind unter Bedingungen erhalten, bei denen die Anodenprodukte kathodisch nicht reduziert werden; dies wird nach einem Kunstgriff E. Müllers[418]) durch — geringfügigen — Zusatz von K_2CrO_4 zum Elektrolyten erreicht, dessen Wirkungsweise wahrscheinlich in der Ausbildung eines schützenden kathodischen Diaphragmas gelegen ist.

Man liest aus der Figur ab, daß in neutralen Lösungen sowohl an glatter als an platinierter Anode zunächst Hypobromit gebildet wird, mit dessen Anreicherung in beiden Fällen die Bromatbildung anwächst, bis schließlich Bromat zum alleinigen Elektrolysenprodukt wird, während die Hypobromitkonzentration stationär bleibt. Dem Verlauf des Hypobromitgehalts parallel geht an glatter Anode, zu zeitlich konstanten Beträgen ansteigend, anodische Sauerstoffentwicklung, die indessen bei den Versuchen Kretzschmars kaum mehr als 6—7 Proz., bei Foerster und Yamasaki[282b]) bis etwa 18 Proz.

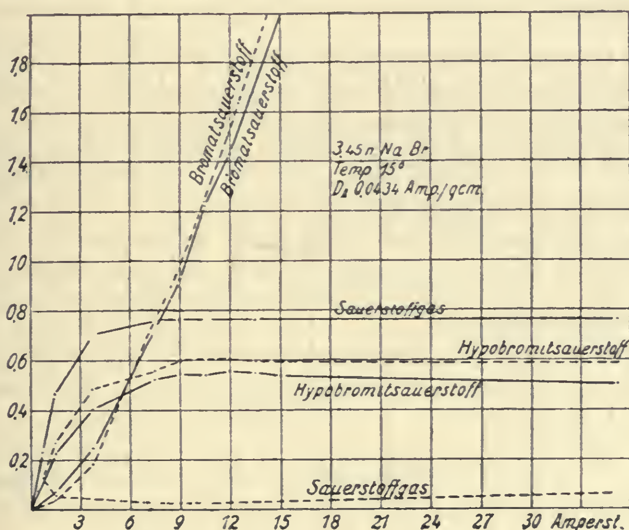
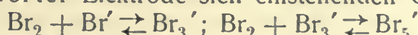


Fig. 7. Elektrolyse von NaBr-Lösung
an glatter (—) und platinierter (-----) Anode.

der Strommenge verbrauchte (während bei der Chloridelektrolyse die Sauerstoffentwicklung unter gleichen Verhältnissen 33 Proz. der Strommenge an sich reißt); an platinierter Anode hält sich die Sauerstoffentwicklung in erheblich niedrigeren Grenzen und bleibt von vornherein fast konstant. Dagegen ist der Grenzwert der Hypobromitkonzentration an glatter Anode im allgemeinen erheblich niedriger als an platinierter, zumal bei tiefer Temperatur, hoher Stromdichte und kleiner Bromidkonzentration.

Unter der bereits hervorgehobenen, sehr plausiblen Voraussetzung, daß bei der Bromidelektrolyse das zur Bromausscheidung nötige Potential an der Anode stets erreicht wird, lassen sich diese Erscheinungen auf Grund des S. 297ff. erörterten energetischen und kinetischen Verhaltens der Bromionoxyde wie folgt deuten (Kretzschmar, Foerster und Yamasaki):

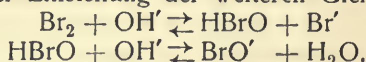
Die an platinierter Elektrode sich einstellenden Gleichgewichte



$$Br_2 + Br' \rightleftarrows Br_3'; \quad Br_2 + Br_3' \rightleftarrows Br_5'$$

werden durch die an der Kathode in äquivalentem Betrage entstehenden und

von dort durch lebhafte Rührung an die Anode vordringenden OH′-Ionen fortgesetzt gestört unter Einstellung der weiteren Gleichgewichte



$$Br_2 + OH' \rightleftarrows HBrO + Br'$$
$$HBrO + OH' \rightleftarrows BrO' + H_2O,$$

die zu Hypobromit führen, das sich im Elektrolyten verteilt, durch anodische Überführung neben Br′-Ion an die Anode zurückgelangt und hier gemäß den früheren Erörterungen, infolge des Zusammenbestehens von BrO′ und HBrO auf rein chemischem Wege („sekundär“) Bromat bildet. Die Entladung der nach vorstehendem Gleichgewicht an der Anode vorhandenen OH′-Ionen führt zu gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung. Die Konkurrenz zwischen den hypobromitbildenden und -verbrauchenden Faktoren führt schließlich zu einer stationären Hypobromitkonzentration, so daß dann im Endergebnis die Elektrolyse nur noch Bromat und Sauerstoff liefert. Die theoretischen Überlegungen lassen also das durch Fig. 7 gekennzeichnete Elektrolysenbild vollständig voraussehen. Die Abhängigkeit von der Stromdichte ist aus

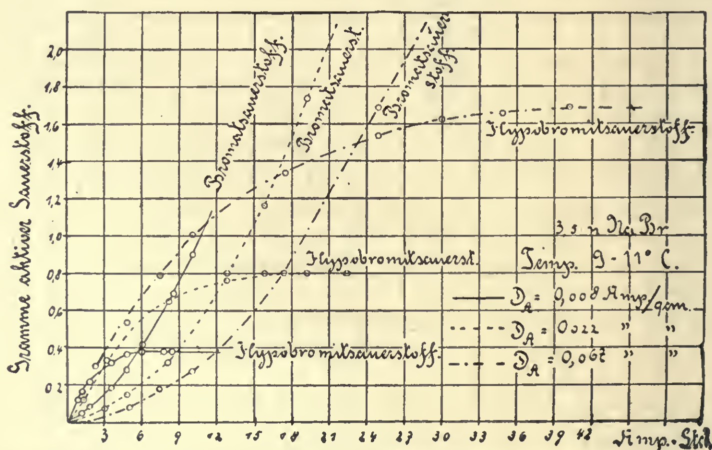


Fig. 8. Elektrolyse von NaBr-Lösung bei verschiedener anodischer Stromdichte D_A.

der Skizze Fig. 8 zu entnehmen, und zwar gleichfalls in Übereinstimmung mit den Erwartungen, indem steigende Stromdichte die Hypobromitbildung beschleunigt, durch Verarmung an Br′-Ion aber die HBrO-Konzentration an der Anode erhöht, also indirekt auch die Bromatbildung fördert. Verringerung der Bromidkonzentration bewirkt Steigerung der anodischen Sauerstoffentwicklung und unter gleichzeitiger Beschleunigung der Bromatbildung Herabsetzung der Hypobromit-Endkonzentration; den gleichen Einfluß, aber in ungleich stärkerem Maße, übt Temperaturerhöhung aus, ein weiterer Beweis für die überwiegend chemische Bromatbildung in neutraler Lösung mit ihrem, wie üblich, hohen Temperaturkoeffizienten.

Die Besonderheiten an glatter Platinelektrode sind nur durch das sich einstellende hohe Potential bedingt: einerseits erheblich vermehrte und zeitlich zu konstantem Betrage ansteigende anodische Sauerstoffentwicklung, hervorgerufen durch die bei hohem Anodenpotential ermöglichte Entladungsfähigkeit von OH′-Ion auch ganz geringer Konzentration, und andererseits niedrigere Grenzkonzentration an Hypobromit. Bei Erhitzung des Elektrolyten geht die stationäre Hypobromitkonzentration stark herab, desgleichen auch die anodische

Sauerstoffentwicklung, so daß bei etwa 80° an glatter Anode nahezu theoretische Stromausbeute an Bromat erfolgt.

Während bei der Elektrolyse neutraler Bromidlösung an der Anode primär nur Entladung von Bromion neben OH'-Entladung eintritt, gesellt sich bei Elektrolyse alkalischer Bromalkali-Lösungen diesen beiden Anodenvorgängen im weiteren Verlaufe der Elektrolyse noch ein dritter zu, nämlich die primäre Oxydation von Hypobromit zu Bromat, nach der Gleichung



$$BrO' + 2O'' + 4\oplus \rightarrow BrO_3'.$$

An platinierter Elektrode wird der Gang der Elektrolyse sehr wesentlich davon abhängen, ob die Bromatbildung so gut wie ausschließlich auf primär-elektrodischem, oder aber daneben auch auf sekundär-chemischem Wege erfolgt; das erstere wird offenbar in stark alkalischer, das letztere in schwach alkalischer Lösung der Fall sein, und diese verschiedenen Möglichkeiten mit all ihren Übergängen bedingen die große Mannigfaltigkeit der alkalischen Bromalkalielektrolyse.

An glatter Elektrode unterliegen die BrO'-Ionen wegen des höheren Anodenpotentials in noch erleichterterem Grade der anodischen Oxydation zu BrO_3', als an platinierter Elektrode, wodurch die Grenzkonzentration an BrO' sehr herabgedrückt wird, unter gleichzeitigem Rückgang der Sauerstoffentwicklung.

Etwas anders als in Bromnatriumlösungen, verläuft die Elektrolyse alkalischer Bromkaliumlösungen. Das sich in diesem Falle an der Anode alsbald ausbildende Diaphragma von schwerlöslichem $KBrO_3$ verhindert das Andringen der BrO'-Ionen bis an die Elektrode und beeinträchtigt daher die primäre zugunsten der sekundären Bromatbildung. Mit Zunahme der Sauerstoffentwicklung infolge Bromidverarmung wirken die um Hypobromit konkurrierenden Faktoren derart, daß während der Elektrolyse die Hypobromitkonzentration allmählich abnimmt.

Den hier geschilderten Verhältnissen liegt, wie schon oben erwähnt, die Voraussetzung der Behinderung kathodischer Reduktion zugrunde, die sich durch K_2CrO_4-Zusatz leicht erreichen läßt; fällt diese Voraussetzung weg, so tritt zu den geschilderten Vorgängen noch die kathodische Reduktion hinzu, der sowohl Hypobromit an allen Kathodenmaterialien, als auch Bromat unterliegt. Schließlich wird dann ein stationärer Zustand erreicht, bei dem anodisch ebensoviel oxydiert, als kathodisch reduziert und der Stromnutzeffekt Null wird. Die durch diese Überlagerung der Anoden- und Kathodenvorgänge unübersichtlichen Zustände bei der Elektrolyse von Bromidlösungen ohne Diaphragma haben wesentlich dazu beigetragen, die Deutung früherer Beobachtungen (z. B. Pauli[423]) zu erschweren oder ganz zu verhindern.

Analytisches.

Freies Brom läßt sich leicht nachweisen durch seinen Geruch, seine Farbe, seine bleichenden Eigenschaften (z. B. gegen Lackmus[476]), durch die Farbe seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, durch seine Fähigkeit, Jod aus Jodion in Freiheit zu setzen, durch sein Verhalten gegenüber Stärke, die namentlich von Bromdampf gelb gefärbt wird usw. Die Jodionreaktion dient auch als quantitative Bestimmungsmethode.

Die empfindlichste Methode zum Nachweise von Spuren von Brom in Verbindungen ist wohl die spektralanalytische, die nach Lecoq de Bois-

baudran[477]) und Panastovic[478]) noch $^1/_{3000}$ mg erkennen läßt; Brom wird hierfür zweckmäßig durch Zusammenschmelzen mit $BaCO_3$ in $BaBr_2$ übergeführt; das Spektrum von Bromkupfer ist besonders charakteristisch (A. Mitscherlich[479])). Ein mikrochemischer Nachweis gründet sich auf die Bildung von Tribromanilin (durch Einwirkung des freien, gegebenenfalls durch Chromsäure in Freiheit gesetzten Broms auf Anilin), das sich unter dem Mikroskop in Form eines Haufwerkes sehr kleiner Prismen, einer Bakterienkolonie nicht unähnlich, zu erkennen gibt (Pozzi-Escot[480])).

Bromion wird nachgewiesen einerseits durch Kationen, mit denen es infolge der Kleinheit des betreffenden Löslichkeitsprodukts zu schwer löslichen Niederschlägen zusammentritt ($Ag^{\cdot}$-Ion, Löslichkeitsprodukt $[Ag^{\cdot}][Br']$ = etwa $2 \cdot 10^{-13}$ [481]), $Tl^{\cdot}$-Ion, Löslichkeitsprodukt $[Tl^{\cdot}][Br'] = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ [481]); $Pd^{\cdot\cdot}$-Ion), andererseits durch Entladung zu Brom mittels geeigneter Oxydationsmittel (HNO_3, $PbO_2 + CH_3COOH$, $K_2CrO_4 + H_2SO_4$, konz. H_2SO_4, H_2O_2, insbesondere durch Chlor), ferner vielfach auch kolorimetrisch, durch die Farbe ausgeschiedenen oder ausgeschüttelten Broms (auch bei Gegenwart anderer Halogene; vgl. z. B. [482a])). Zur quantitativen Bestimmung dient als Fällungsmittel vorzugsweise $AgNO_3$.

Die Anionen der Bromsauerstoffsäuren werden in der Regel qualitativ und quantitativ mittels der Reaktion $2J' \rightarrow J_2$ bestimmt, zu der sie in saurer Lösung unter so gut wie vollständigem Verbrauch energetisch befähigt und auch infolge raschen Reaktionsverlaufs kinetisch geeignet sind (vgl. S. 312 und 313). Das ausgeschiedene Jod wird in üblicher Weise mit Thiosulfat titriert. Auch anderweitige Oxydationsreaktionen (z. B. $HBrO_3 + (COOH)_2$ [482b]), $HBrO_3 + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6$ [482c])) können zur Bestimmung herangezogen werden[482d]).

Zur Trennung der in ihren Eigenschaften sich vielfach nahestehenden Halogene Chlor, Brom, Jod voneinander bietet der erhebliche Unterschied ihrer elektrolytischen Potentiale (vgl. S. 262) den bedeutsamsten Fingerzeig. Dieser von Nernst herrührende Gedanke wurde auf seinen Vorschlag von Specketer[483]) in die elektroanalytische Praxis übersetzt, der unter Einhaltung der theoretisch erforderlichen Anodenspannung die drei Halogene an Silberdrahtnetzen getrennt quantitativ niederschlagen konnte. Auch für die rein chemische Analyse wäre hierdurch ein Weg zur rationellen quantitativen Trennung der Halogene vorgezeichnet, sofern in der Wahl der Oxydationsmittel eine ebenso stetige, willkürliche und weitgreifende Variation möglich wäre, wie in der Höhe der angelegten Anodenspannung. Dies ist nun aber im allgemeinen nicht der Fall, auch sind wir zahlenmäßig über die freie Oxydationsenergie der zu Gebote stehenden Oxydationsmittel noch nicht durchaus orientiert, so daß für die quantitative Trennung der Halogenionen die sonst bei weitem vorzuziehende energetische Abgrenzung in der Wahl der Oxydationsmittel in der Regel durch deren kinetische Abstufung ersetzt werden muß. Auch durch die Wahl der Säure, welche im Verein mit dem betreffenden Oxydationsmittel anzuwenden ist, um das Halogen für sich in Freiheit zu setzen, wird wohl die Oxydationsgeschwindigkeit in der Regel erheblicher und bestimmender beeinflußt als ihre Energetik, wiewohl ja auch das Oxydationspotential desselben Oxydationsmittels in verschieden starker Säure nach bekannten Prinzipien verschieden ist und in der Tat hier eine weite Abstufungsmöglichkeit der freien Oxydationsenergie geboten wird. Da das Halogenpotential vom Säuretiter unabhängig ist, so erscheint also auch

vom energetischen Standpunkt bei gegebenem Oxydationsmittel die Wahl schwächerer Säure zur Trennung des schwächeren Halogens von dem stärkeren durchaus gerechtfertigt.

Es ist klar, daß bei der angeführten Sachlage die Trennung oft nur unter Einhaltung ganz bestimmter Vorschriften erfolgen kann (die in der einschlägigen speziellen Literatur zu finden sind), daß sich die Wahl der Methode nach den vorliegenden Konzentrationsverhältnissen der zu trennenden Halogenionen richten wird, daß die Trennung häufig keine absolute ist und auch oft in einer Operation gar nicht zum Ziele führt.

Über die Trennung der drei Halogene voneinander sowie des Broms von Jod vergleiche auch den betreffenden Abschnitt im Kapitel „Jod" dieses Handbuchs. Zur Trennung der Halogene Brom und Chlor sei noch bemerkt, daß sich nach Bugarszky[484]) die analytischen Methoden je nach der Natur der Oxydationsmittel in 5 Gruppen scheiden lassen: 1. Oxydationsmittel PbO_2 in saurer (essigsaurer) Lösung[485]); 2. Oxydationsmittel $KMnO_4$, mit $KHSO_4$ [486]), mit $FeSO_4$ [487]), mit $Al_2(SO_4)_3$ [488]) (die beiden letzteren Zusätze liefern mittelbar durch Hydrolyse H·-Ion in die Lösung), mit wenig verdünnter H_2SO_4 [489]), mit CH_3COOH [490]); über die Theorie hierzu vergleiche F. W. Küster[491]); 3. Oxydationsmittel $K_2Cr_2O_7$, mit H_2SO_4 [492, 493]); 4. Oxydationsmittel $(NH_4)_2S_2O_8$ in neutraler Lösung[494]); 5. Oxydationsmittel HJO_3 [484]); vergleiche auch[495]).

Neben diesen direkten Bestimmungen führen natürlich auch indirekte Methoden zum Ziele, z. B. bei Gegenwart von Brom- und Chlorion die Bestimmung der Summe der Silberhaloide und des reduzierten Silbers.

Literatur.

1) A. J. Balard, Ann. de Chim. et de Phys. **32**, 337, 1826; Berz. J.-B. **7**, 102, 1828.
2) F. D. Chattaway, Chem. News **99**, 205, 1909.
3) Ann. de Chim. et de Phys. **32**, 382, 1826.
4) J. R. Joß, Journ. prakt. Chem. **1**, 129, 1834.
5) Vogel, Kastners Archiv **10**, 119, 1827; Berz. J.-B. **8**, 85, 1829.
6) A. de la Roche, Nachr. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen **1862**, 524.
7) H. Züblin, Lieb. Ann. **209**, 277, 1881.
8a) J. A. L. Vogt, Ztschr. f. prakt. Geol. **1898**, 225, 314; vgl. auch F. W. Clarke Bull. Philos. Soc. Washington II, 1889.
8b) W. Ackroyd, Chem. News **86**, 187, 1902.
9) E. Berglund, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **18**, 2888, 1885.
10) Kindt u. Wöhler, Pogg. Ann. **10**, 509, 1827; Berz. J.-B. **8**, 81, 1829.
11) Kastner, Kastners Archiv **12**, 256, 1827; Berz. J.-B. **8**, 82, 1829.
12) Terrier, Compt. rend. **62**, 1329, 1866.
13) M. Schlötter, Über die elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod. Halle a S., 1907.
14) H. E. Boeke, Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. **1908**, 439; Ztschr. f. angew. Chem. **21**, 1705, 1908; Ztschr. f. Kristallogr. **45**, 346, 1908; C.-Bl. f. Chem. u. Geol. **1908**, 710.
15) K. Pietrusky, Chem. Ind. **30**, 85, 1907.
16) Betts, Eng. and Min. Journ. **1901**, 783.
17) P. Berthier, Ann. de Chim. et de Phys. (3) **2**, 417, 1841; (3) **4**, 164, 1842.
18) M. Bauer, Lehrbuch d. Mineralogie, 2. Aufl., Stuttgart, 1904, S. 438.
19) Marsson, Arch. Pharm. (2) **66**, 281, 1851.
20) Fordas u. Gelis, Journ. de Pharm. et de Chim. **3**, 116, 1843; Berz. J.-B. **24**, 649, 1845.
21) Jonas, Lieb. Ann. **26**, 346, 1838.
22) A. Zenger, Arch. Pharm. (3) **6**, 137, 1875.

23) E. Marchand, Compt. rend. **31**, 495, 1850.
24) Duflos, Arch. Pharm. (2) **49**, 29, 1847.
25) Mène, Compt. rend. **30**, 612, 1850.
26) Hollunder, Kastners Archiv **12**, 244, 1827; Berz. J.-B. **8**, 82, 1829.
27) R. V. Matteucci, Rend. Accad. Napoli (30) **3**, 151, 1899.
28) Grange, Compt. rend. **34**, 332, 1852.
29) E. Přibram, Ztschr. physiol. Chem. **49**, 457, 1906.
30) H. Grüneberg, Journ. prakt. Chem. **60**, 172, 1853.
31a) A. Mintz, Compt. rend. **101**, 248, 1885.
31b) M. Mitreiter, Die Gewinnung des Broms in der Kaliindustrie. Halle a. S., 1910.
32) G. Müller, Die chemische Industrie, Leipzig, 1909, S. 215.
33) A. Frank, D. R. P. 2251.
34) R. Müller u. H. Böckel, D. R. P. 7743.
35) G. Borsche, D. R. P. 9353.
36) D. R. P. 19780.
37) D. R. P. 105822.
38a) A. Frank, Chem. Ind. **1878**, 329.
38b) Wünsche-Sauerbrey, D. R. P. 158715.
38c) Kubierschky, D. R. P. 194567.
39) M. Schlötter[13]).
40) Fred. J. H. Merril, Jahresber. d. U. S. Geol. Survey, **1904**.
41) K. Pietrusky, Chem. Ind. **30**, 85, 1907.
42) D. R. P. 46320, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **22**, 173, 1889.
43) Paraf u. Wanklyn, Franz. Pat. Nr. 72875; Bull. Soc. Chim. (N. S.) **7**, 89, 1867.
44) R. Galloway, Chem. News **38**, 146, 1878.
45) H. Kossuth, D. R. P. 103644.
46) Wünsche, Jahrb. f. Elektrochem. **7**, 347, 1900.
47a) Wünsche-Sauerbrey, D. R. P. 139661, 140274, 128253.
47b) F. Mehns, D. R. P. 134975.
48) H. Pemsel, D. R. P. 145879.
49) Dow Chemical Co., D. R. P. 6554; vgl. K. Pietrusky, Chem. Ind. **30**, 85, 1907.
50) Betts, Eng. and Min. Journ. **1901**, 783.
51) Höpfner, D. R. P. 30222; vgl. M. Schlötter[13]) S. 18.
52a) Nahnsen, D. R. P. 53395; vgl. M. Schlötter[13]) S. 20.
52b) Rinck, D. R. P. 22156.
53) Phipson, Chem. News **28**, 51, 1873.
54) M. Hermann, Journ. prakt. Chem. **60**, 284, 1853; Lieb. Ann. **95**, 211, 1855.
55) Poselger, Pogg. Ann. **71**, 297, 1847.
56) J. C. Hamilton, Chem. News **42**, 288, 1881.
57) S. Reymann, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **8**, 792, 1875.
58) Betts, Eng. and Min. Journ. **1901**, 783; M. Schlötter[13]) S. 31.
59) Deutsche Solvay-Werke A. G., D. R. P. 19446 u. 205448.
60) H. Hager, Ztschr. analyt. Chem. **10**, 367, 1871.
61) L. W. Andrews u. H. A. Cailton, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 688, 1907.
62) B. G. Eggink, Ztschr. physik. Chem. **64**, 449, 1908.
63) A. Jorissen, Ztschr. analyt. Chem. **19**, 353, 1880.
64) Ph. S. Brito, Chem. News **50**, 210, 1884.
65) Stas, Mémoires de l'Académe Royale de Belgique I, **43**, 1.
66) B. Brauner, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **98**, IIb, 456, 1889.
67) J. D. van der Plaats, Reç. Trav. Chim. Pays-Bas **5**, 34, 1886.
68) P. C. E. Meerum Terwogt, Ztschr. anorg. Chem. **47**, 203, 1905.
69) J. Pierre, Ann. de Chim. et de Phys. (3) **20**, 5, 1847.
70) H. Jahn, Monatsh. f. Chem. **3**, 176, 1882; Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1238, 1882.
71) K. B. Lehmann, Arch. f. Hygiene **1887**, 23.
74) Amer. Journ. Pharm. **47**, 69, 1875.
75) Marc Merle, Monit. scientif. (4) **9**, 695, 773, 1895.

80a) Chandler, Chem. News **23**, 77, 1871.

80b) K. Grauer, Preisbewegung d. Chemikalien seit 1861; Ahrenssche Samml. chem. techn. Vorträge, VII, 1902; J. W. Kockerscheidt, Über die Preisbewegung chemischer Produkte. Jena, 1905.

81) H. Arctowski, Ztschr. anorg. Chem. **10**, 25, 1895.

82) O. Wickl, Ztschr. österr. Apoth.-Ver. **49**, 794, 1896.

83) P. Groth, Chem. Kristallogr., I. Teil, Leipzig 1906, S. 36.

84) H. Baumhauer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **4**, 927, 1871.

85) Schützenberger, Traité de chimie **1**, 376, 1880.

86) Mendelejeff, Grundlagen der Chemie 1892, S. 534.

87) Liebig, Jahrb. d. Chem. u. Pharm. **1**, 102, 1827; Berz. J.-B. **8**, 82, 1829.

88) W. Ramsay u. S. Young, Journ. Chem. Soc. **49**, 453, 1886.

89a) K. Tsuruta, Physik. Ztschr. **1**, 417, 1900.

89b) Cl. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London, A **85**, 306, 1911.

90) Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. (3) **26**, 268, 1849.

90a) F. Koref, Ann. Phys. (4) **36**, 49, 1911.

90b) W. Nernst u. F. A. Lindemann, Ztschr. Elektroch. **17**, 817, 1911.

90c) F. A. Lindemann, Physik. Zeitschr. **11**, 609, 1910.

91) J. Philipp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 1424, 1879.

92) Pierre, Ann. de Chim. et de Phys. (3) **20**, 5, 1847; Berz. J.-B. **28**, 1, 1849.

93) Serullas, Ann. de Chim. et de Phys. **34**, 92, 1827; Berz. J.-B. **8**, 82, 1829.

94) Liebig, Jahrb. d. Chim. u. Pharm. **1**, 102, 1827; Berz. J.-B. **8**, 82, 1829.

95) Billet, Thèse de Chimie; Lieb. Kopp. J.-B. **1855**, 46.

96) M. Töpler, zitiert von K. Tsuruta[89]).

97) Pebal u. Jahn, Wied. Ann. **27**, 584, 1886.

98a) W. Nernst, Theor. Chem., 6. Aufl. 1909, S. 176.

98b) H. Barschall, Ztschr. Elektrochem. **17**, 341, 1911.

99) P. Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **65**, 129, 1908.

100) E. Aston u. W. Ramsay, Journ. Chem. Soc. **65**, 167, 1894.

101) Andrews, Chem. Soc. Q.-J. I, 27; Pogg. Ann. **75**, 501, 1848.

102) A. Nadejdin, Universitätskija Isvestia Kiew **6**, 32, 1885; Wied. Ann. Beibl. **9**, 721, 1885; Bull. de l'Acad. de St. Pétersb. **12**, 299, 1885; Lieb. Kopp, J.-B. **1885**, 158.

103) A. Landolt, Lieb. Ann. **116**, 177, 1860.

104) E. P. Perman u. G. A. S. Atkinson, Proc. Roy. Soc. London **66**, 10, 1900; Ztschr. physik. Chem. **33**, 215, 577, 1900.

105) E. P. Perman, Lond. Roy. Soc. Proc. **48**, 45, 1890.

106) P. C. E. Meerum Terwogt, Dissert. Amsterdam 1904; Ztschr. physik. Chem. **64**, 486, 1908.

107) T. E. Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 141, 1880.

109) Th. Bolas u. Ch. E. Groves, Journ. Chem. Soc. (2) **9**, 773, 1871; Lieb. Ann. **160**, 160, 1871.

110) C. Langer u. V. Meyer, Pyrochemische Untersuchungen, Braunschweig, 1885.

111) H. W. B. Roozeboom, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **3**, 29, 59, 73, 84, 1884.

112) P. Villard, Journ. de Phys. théor. et appl. [3] **5**, 453, 1896; H. W. B. Roozeboom, „Heterogene Gleichgewichte", **1**, 215; vgl. auch ebenda **2**, 99.

113) Regnault, Mémoires de l'Académie des sciences de Paris **26**, 701, 1852; Relation des experiences pour déterminer les lois etc., 2. Bd., Paris, 1862.

114) Berthelot u. Ogier, Ann. de Chim. et de Phys. (5) **30**, 410, 1884.

115) P. Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **66**, 385, 1909.

116) Andrews, Chem. News **24**, 75, 1871.

117) W. Ramsay u. D. O. Masson, Chem. News **42**, 287, 1880; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**, 2045, 1880.

118) De la Rive u. Marcet, Ann. de Chim. et de Phys. **75**, 113, 1843.

119) Schiff, Beibl. z. Wied. Ann. **1885**, 561.

120) Quincke, Pogg. Ann. **134**, 356, 1868; **135**, 621, 1868.

121) A. A. Trussewitsch, Ztschr. physik. Chem. **6**, 360, 1890.

122) P. Walden, Ztschr. physik. Chem. **65**, 257, 1909.

123a) Stefan, Pogg. Ann. **29**, 655, 1886.

123b) J. Traube, Ztschr. f. physik. Chem. **68**, 289, 1909.

124a) Thorpe u. Rodger, Phil. Trans. **185** A, 397, 1894.
124b) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Phys.-Chem. Tabellen, 3. Aufl., S. 70.
124c) K. Beck, Ztschr. physik. Chem. **48**, 641, 1904.
125) E. C. Bingham, Ztschr. physik. Chem. **66**, 238, 1909.
126) Th. W. Richards u. W. N. Stull, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 399, 1904; Ztschr. f. physik. Chem. **49**, 1, 1904.
127) Vgl. auch Th. W. Richards, Ztschr. physik. Chem. **49**, 15, 1904.
128) W. A. Plotnikow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 294, 1904; Ztschr. phys. Chem. **48**, 220, 1904.
129) G. N. Lewis u. P. T. Wheeler, Ztschr. physik. Chem. **56**, 179, 1906.
130) F. Exner, Sitzungsber. Akad. d. Wiss. Wien, **84**, 511, 1881.
131) De la Rive, Ann. de Chim. et de Phys. **35**, 160, 1827; Berz. J.-B. **8**, 83, 1829.
132) Solly, Phil. Mag. (3) **8**, 130, 400, 1836; Berz. J.-B. **17**, 92, 1838.
133) Inglis, Phil. Mag. (3) **7**, 441, 444; **8**, 12, 130, 191; **9**, 450, 1835—1836.
134a) Beetz, Pogg. Ann. **92**, 452, 1854.
134b) P. Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **70**, 581, 1910.
135) Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5**, 503, 1901.
136) W. Schmidt, Ann. Phys. (4) **11**, 114, 1903.
137) Ch. Rivière, Compt. rend. **131**, 671, 1900.
138a) K. Honda, Ann. Phys. (4) **32**, 1027, 1910.
138b) P. Pascal, Compt. rend. **152**, 862, 1911; Bull. Soc. Chim. (4) **11**, 201, 1912.
138c) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. 3, S. 321, Leipzig, 1905.
139) C. Camichel, Compt. rend. **117**, 307, 1893.
140) Liveing u. Dewar, Chem. News **47**, 121, 1883.
141) F. F. Martens, Verh. Phys. Ges. **4**, 138, 1902.
142) W. Fricke, Ann. Phys. (4) **16**, 865, 1905.
143) L. Bleekrode, Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas **4**, 77, 1885.
144) J. H. Gladstone, Proc. Roy. Soc. **18**, 49, 1869.
145) F. Eisenlohr, Ztschr. f. physik. Chem. **75**, 585, 1910.
146) E. Sehrwald, Dtsch. med. Wochenschr. **22**, 477, 1897.
148) E. P. Perman, Proc. of the Roy. Soc. London **48**, 45, 1890.
149) W. Nernst, Nachr. K. Gesellsch. d. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1906**, 1; Sitzungsber. Preuß. Akad. d. Wiss., v. 20. Dez. 1906; Silliman lectures, Applications of Thermodynamic to Chemistry, New York, 1907.
150) O. Brill, Ztschr. physik. Chem. **57**, 711, 1907.
151) C. Langer u. V. Meyer Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 2769, 1882.
152) Mitscherlich, Pogg. Ann. **29**, 217, 1833.
153) V. Meyer u. H. Züblin, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **13**, 405, 1880.
154) J. M. Crafts, Compt. rend. **90**, 183, 1880.
155) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. Lond. **42**, 343, 1887.
156) P. Villard, Journ. de phys. (3) **5**, 453, 1897.
157) Regnault, Mém. de l'Acad. des scienc. **26**, 149, 197, 1862; „relation des expériences pour déterminer les lois et les données physiques etc.", 2. Bd., Paris 1862.
158) Regnault, Compt. rend. **36**, 676, 1853; Pogg. Ann. **89**, 335, 1853.
159) K. Strecker, Wied. Ann. **13**, 20, 1881; **17**, 85, 1882.
160a) L. Boltzmann, Wied. Ann. **13**, 544, 1881.
160b) W. Nernst, Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 265, 1911; Sitzungsber. d. k. preuß. Akad. d. Wiss. **1911**, 65.
161) F. Haber, Thermodynamik techn. Gasreaktionen, S. 97, 101, München u. Berlin, 1905.
162) M. Bodenstein u. A. Geiger, Ztschr. physik. Chem. **49**, 70, 1904.
163) K. Kellner, Ztschr. Elektrochem. **8**, 500, 1902.
164) E. Briner u. E. Durand, Ztschr. Elektrochem. **14**, 706, 1908.
165) H. M. Vernon, Chem. News **63**, 67, 1891.
166) E. Budde, Pogg. Ann. **144**, 213, 1871.
167) P. Palmer Caldwell, Amer. Chem. Journ. **31**, 61, 1904.
169) F. Ritter, Ann. d. Phys. (4) **14**, 118, 1904.
170) A. O. Rankine, Proc. Roy. Soc. London, A **86**, 162, 1912.

171) Faraday, Phil. Mag. (3) **31**, 401, 1847.
172) O. Reichenheim, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **11**, 168, 1909.
173) A. Kalähne, Wied. Ann. **65**, 815, 1898.
174) W. A. Miller u. Daniell, Phil. Mag. (3) **2**, 381, 1833.
175) W. A. Miller, Phil. Mag. (3) **27**, 81, 1845.
176) E. Robiquet, Compt. rend. **49**, 606, 1859.
177) H. E. Roscoë u. T. E. Thorpe, Phil. Trans. **167**, I, 207, 1876.
178) J. Moser, Pogg. Ann. **160**, 177, 1877.
179a) T. P. Dale, Phil. Mag. (5) **27**, 50, 1889.
179b) Chr. Füchtbauer, Physik. Ztschr. **12**, 722, 1911.
180) B. Hasselberg, Mém. acad. imp. St. Pétersbourg (7) **26**, Nr. 4, 1878; Wied. Ann. Beibl. **3**, 80, 1879; Kgl. Svensk. Vet. Ak. Handl. **24**, Nr. 3, 1890; Wied. Ann. Beibl. **15**, 766, 1891.
181) J. M. Eder u. E. Valenta, Denkschr. Kais. Akad. d. Wiss. Wien **68**, 523, 1900; Chem. Centralbl. **1900**, I, 453.
182) W. A. Miller, Phil. Trans. **152**, I, 861, 1863.
183) H. D. Liveing u. J. Dewar, Chem. News **47**, 121, 1883; Proc. Roy. Soc. **35**, 71, 1883.
184) E. Goldstein, Verh. Physik. Ges. **1886**, 38.
185) H. Ebert, Wied. Ann. **53**, 144, 1894.
186) L. Puccianti, Atti d. R. Accad. Lincei Roma (5) **14**, I, 84, 1905.
187) Plücker, Pogg. Ann. **107**, 527, 1859.
188) Plücker u. Hittorf, Phil. Trans. **155**, 24, 1865.
189) Salet, Traité élémentaire de Spectroscopie, Paris, 1888, S. 189; Ann. de Chim. et de Phys. (4) **28**, 5, 1873.
190) A. de Gramont, Ann. d. Chim. et de Phys. (7) **10**, 1897.
191) J. Evershed, Phil. Mag. (5) **39**, 460, 1895.
192) G. Ciamician, Sitzungsber. d. Kgl. Akad. d. Wiss. Wien, 2. Abt. **77**, 839, 1877; **78**, 867, 1878.
193) W. Hittorf, Wied. Ann. **19**, 75, 1883.
194) H. Kronen, Wied. Ann. **65**, 257, 1898.
195) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **12**, 329, 1906.
196a) R. W. Wood, Verh. d. Dtsch. physik. Ges. **13**, 72, 1911; Phil. Mag. (6) **21**, 309, 1911.
196b) J. Franck u. R. W. Wood, Verh. d. Dtsch. physik. Ges. **13**, 78, 1911.
196c) G. Stokes, Phil. Trans. **1852**, II, 463; **1853**, III, 385.
197) E. Lommel, Wied. Ann. **19**, 356, 1883.
198a) Mascart, Compt. rend. **86**, 321, 1898.
198b) J. W. Brühl, Ztschr. f. physik. Chem. **7**, 1, 1891.
199) J. Thomsen, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **6**, 66, 710, 1873.
200) Le Chatelier, Compt. rend. **100**, 441, 1885.
201) S. U. Pickering, Journ. Chem. Soc. **53**, 865, 1888.
202) L. W. Winkler, Chem.-Ztg. **23**, 687, 1899.
203) L. W. Winkler, Ztschr. physik. Chem. **55**, 344, 1906.
204) E. Paternò u. R. Nasini, Rend. d. R. Accad. dei Lincei (Roma) (4) **4**, I, 782, 1888; Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 2153, 1888.
205) A. Hantzsch u. A. Voigt, Ztschr. physik. Chem. **38**, 705, 1901.
206) Dancer, Journ. Chem. Soc. **15**, 477, 1862.
207) F. Diltze, Pharm. Ztg. **43**, 290, 1898.
208) F. Boericke, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 57, 1905.
209) Fr. P. Worley, Journ. Chem. Soc. London **87**, 1107, 1905.
210) M. Wildermann, Ztschr. physik. Chem. **11**, 407, 1893.
211) A. A. Jakowkin, Ztschr. physik. Chem. **29**, 613, 1899.
212) W. H. Mc. Lauchlan, Ztschr. physik. Chem. **44**, 600, 1903.
213) Berthelot, Compt. rend. **100**, 761, 1885.
214) A. A. Jakowkin, Ztschr. physik. Chem. **20**, 19, 1896.
215) H. W. B. Roozeboom, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **4**, 65, 1885.
216) W. Ostwald, Allg. Chemie II, 2, S. 900.
217) Löwig, Pogg. Ann. **14**, 114, 1828; **16**, 375, 1829.

218) W. Alexejeff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1025, 1876.
219) J. Slessor, New Edinb. Phil. Journ. **7**, 287, 1858; Lieb. Kopp J.-B. **1858**, 100.
220a) Euler, Ztschr. f. physik. Chem. **25**, 536, 1897; Wied. Ann. **63**, 273, 1897.
220b) Einstein, Ann. Phys. (4) **19**, 302, 1906.
220c) M. v. Wogau, Verh. d. Dtsch. phys. Ges. **6**, 542, 1908.
221) P. Walden, Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 77, 1906.
222a) W. C. Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 932, 1910.
222b) W. C. Bray u. E. L. Connolly, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1487, 1911.
222c) A. Riche, Compt. rend. **96**, 348, 1883.
223a) Gladstone, Phil. Mag. (4) **14**, 418, 1857.
223b) J. Plotnikow, Ztschr. f. physik. Chem. **79**, 357, 1912.
223c) O. Ruff, Ztschr. f. physik. Chem. **76**, 21, 1911.
223d) W. Tschelinzew u. W. Konowalowa, Journ. Russ. physik.-chem. Ges. **42**, 1614, 1911.
223e) J. Plotnikow, Ztschr. f. physik. Chem. **79**, 641, 1912.
224) J. M. Eder, Monatshefte f. Chem. **6**, 495, 1885.
225) P. Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **43**, 385, 1903.
226) Fausto Sestini, Bull. de la Soc. Chim. (N. S.) **10**, 226, 1868.
227) Steele, Mc Intosh u. Archibald, Ztschr. f. physik. Chem. **60**, 129, 1906.
228a) E. H. Büchner, Ztschr. f. physik. Chem. **54**, 665, 1906.
228b) Berthelot u. Jungfleisch, Compt. rend. **69**, 338, 1869.
229) A. A. Jakowkin, Ztschr. f. physik. Chem. **18**, 585, 1895.
230a) W. Herz u. A. Kurzer, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 869, 1910.
230b) O. Sackur, Schles. Ges. f. vaterländische Kultur, naturw. Sektion, 86. Jahresber. **1908**; Ztschr. f. physik. Chem. **70**, 477, 1910.
230c) W. Herz, Festschrift für W. Nernst. Halle, 1912. S. 190.
231) R. W. Wood, Ztschr. f. physik. Chem. **19**, 689, 1897.
232) C. Marignac, N. Arch. ph.-nat. **39**, 217, 1870; Lieb. Kopp J.-B. **1870**, 105.
233) L. Bruner, Anz. Akad. d. Wiss. Krakau **1907**, 731.
234) St. Bugarszky, Ztschr. f. physik. Chem. **71**, 705, 1910.
235) Schützenberger, Compt. rend. **75**, 1511, 1872; Lieb. Ann. **167**, 86, 1873.
236) W. Plotnikow, Ztschr. f. physik. Chem. **57**, 502, 1906.
236a) McIntosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 71, 1911.
237) L. Bruner, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 204, 1910.
238) H. Freundlich, Ztschr. f. physik. Chem. **57**, 385, 1906.
239) E. Beckmann, Ztschr. f. physik. Chem. **46**, 861, 1903; Ztschr. f. anorg. Chem. **51**, 96, 1906.
240) E. Beckmann, Ztschr. f. physik. Chem. **65**, 289, 1909.
241) H. W. B. Roozeboom, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **4**, 382, 1885.
242) H. Gautier u. G. Charpy, Compt. rend. **113**, 597, 1891.
243a) R. G. van Name u. G. Edgar, Amer. Journ. Science Sill. (4) **29**, 237, 1910; Ztschr. f. physik. Chem. **73**, 97, 1910.
243b) Merz u. Weith, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **6**, 1518, 1873.
244) Merz u. Holzmann, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 867, 1889.
245) M. C. Schuyten, Chem.-Ztg. **31**, 1135, 1907; **32**, 619, 1908; **33**, 480, 1909.
246) Züblin, Lieb. Ann. **209**, 277, 1881.
247) Habermann, Journ. f. Gasbel. **49**, 419, 1906.
248) Berthelot, Compt. rend. **127**, 795, 1898.
249) F. Blau, Monatsh. f. Chem. **17**, 547, 1896.
250) S. Raich, Ztschr. physik. Chem. **2**, 124, 1888.
251) H. Landolt, Lieb. Ann. **116**, 177, 1860.
252) Muir, Chem. News **31**, 276, 1875; Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **8**, 831, 1875.
253) O. Fröhlich, Lieb. Ann. **224**, 270, 1884.
254) A. Antony u. G. Magri, Gaz. chim. ital. **35**, I, 206, 1905.
255) A. Neumann. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1574, 1876.
256) Harms, Arch. Pharm. (2) **86**, 148, 1856.
257) J. Schiel, Lieb. Ann. Suppl. II, 311, 1863.
258a) W. A. R. Wilks, Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**, 526, 1910; Koll.-Zeitschr. **11**, 12, 1912; Journ. Chem. Soc. **101**, 366, 1912.

258b) C. Hell u. Fr. Urech, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 273, 1882.
259) Kolbe, zitiert bei Hell und Urech 258b).
260) R. Abegg, Ztschr. anorg. Chem. **39**, 330, 1904.
261) R. Abegg u. G. Bodländer, Ztschr. anorg. Chem. **20**, 453, 1899.
262) P. Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **43**, 385, 1903.
263) A. Skrabal, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl. **116**, IIb, Februar 1907; **120**, IIb, Januar 1911.
264a) A. Skrabal, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien., math.-naturw. Kl. **120**, IIb, Dez. 1911.
264b) Ramberg, Ztschr. f. physik. Chem. **34**, 561, 1900.
265) L. Bruner, Ztschr. f. physik. Chem. **41**, 513, 1902.
266a) M. Roloff, Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 327, 1894.
266b) W. J. Jones, Journ. Chem. Soc. London **99**, 392, 1911.
267) Berthelot, Compt. rend. **90**, 841, 1880.
268) Ch. Kenneth Tinkler, Journ. Chem. Soc. London **93**, 1611, 1908.
269) H. W. B. Roozeboom, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 2398, 1881.
270) Berthelot, Compt. rend. **94**, 1619, 1882; Ann. de Chim. et de Phys. (5) **29**, 343, 1882.
271) H. L. Wells u. S. L. Penfield, Ztschr. f. anorg. Chem. **1**, 85, 1892.
272a) H. L. Wheeler, Americ. Chem. Journ. **2**, 254, 1886.
272b) J. Meyer, Ztschr. f. anorg. Chem. **30**, 113, 1902.
273a) A. F. Joseph u. J. N. Jinendradasa, Journ. Chem. Soc. **99**, 274, 1911.
273b) W. Knopp, Ztschr. f. physik. Chem. **48**, 97, 1904.
273c) J. M. Bell u. M. L. Buckley, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 14, 1912.
274) St. Bugarszky, Ztschr. f. physik. Chem. **38**, 561, 1901.
275) St. Bugarszky, Ztschr. f. physik. Chem. **48**, 63, 1904.
276) G. Bognar, Ztschr. f. physik. Chem. **71**, 529, 1910.
277) Ch. J. J. Fox, Ztschr. f. physik. Chem. **41**, 458, 1902.
278) R. Luther u. V. Sammet, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 293. 1905; V. Sammet, Ztschr. f. physik. Chem. **53**, 641, 1905.
279) Wilsmore, Ztschr. f. physik. Chem. **35**, 291, 1900.
280) F. J. Smale, Ztschr. f. physik. Chem. **14**, 577, 1894.
281a) Le Blanc, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 299, 1891; **12**, 333, 1893.
281b) F. Foerster u. J. Yamasaki, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 321, 1910.
282a) J. Neustadt, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 866, 1910.
282b) R. Luther u. F. J. Brislee, Ztschr. f. physik. Chem. **45**, 216, 1903.
283a) G. Pfleiderer, Ztschr. f. physik. Chem. **69**, 251, 1909.
283b) Haber u. Ruß, Ztschr. f. physik. Chem. **47**, 270, 1904.
283c) E. Müller, Ztschr. f. physik. Chem. **40**, 158, 1902.
284) W. Maitland, Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 263, 1906.
285) Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. (5), **23**, 229, 1881; vgl. auch Compt. rend. **87**, 667, 1879; **90**, 1893, 1880; **94**, 1619, 1882.
286) K. Drucker, Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 81, 1907.
287) Fr. Kohlrausch, Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 333, 1907.
288) Fr. Kohlrausch, Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 129, 1908.
289a) E. H. Riesenfeld u. B. Reinhold, Ztschr. f. physik. Chem. **66**, 672, 1909.
289b) E. Müller u. A. Scheller, Ztschr. f. anorg. Chem. **48**, 112, 1906.
290) Faraday, Phil. Trans. **135**, 161, 1845.
291) Th. Estreicher, Ztschr. f. physik. Chem. **20**, 605, 1896.
292) B. D. Steele, D. Mc Intosh u. E. H. Archibald, Ztschr. f. physik. Chem. **55**, 129, 1906.
293a) B. D. Steele u. L. S. Bagster, Journ. Chem. Soc. London **97**, 2607, 1910; Bagster, Journ. Chem. Soc. London **99**, 1218, 1911; Bagster u. Steele, Chem. News **105**, 157, 169, 1912.
293b) B. D. Steele, Proc. Roy. Soc. **73**, 456, 1904.
293c) E. Beckmann u. P. Waentig, Ztschr. f. anorg. Chem. **67**, 17, 1910.
293d) E. Beckmann u. W. Weber, Ztschr. anorg. Chem. **74**, 297, 1912.
293e) A. Ladenburg u. Krügel, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 637, 1900.
294) Vgl. auch K. Olszewski, Anz. Akad. Wiss. Krakau **1908**, 375, 483.

295) J. H. Elliott u. D. Mc Intosh, Journ. of Phys. Chemistry **12**, 163, 1908.
296a) Th. Estreicher u. Al. Schnerr, Anz. Akad. d. Wiss. Krakau **1910**, A. 345.
296b) L. Bleekrode, Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas **4**, 77, 1885.
297a) A. Ç. Schaefer u. H. Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **13**, 669, 1909.
297b) W. Hittorf, Wied. Ann. **4**, 374, 1878.
298a) S. C. Lind, Le Radium **8**, 289, 1911.
298b) Melsens, Compt. rend. **77**, 781, 1873.
299) K. Vogel v. Falckenstein, Ztschr. f. physik. Chem. **68**, 270, 1909; **72**, 113, 1910.
300) W. Nernst, Ztschr. f. Elektrochem. **15**, 687, 1909.
301) P. A. Müller, Wied. Ann. **18**, 94, 1883.
302) Aßmann, Pogg. Ann. **85**, 1, 1852.
303) Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, S. 96, München 1905.
304) Thomsen, Pogg. Ann. **148**, 192, 1873; Thermochem. Unters. II, 400, 1882.
305) Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. (5) **13**, 15, 1878.
306) Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. (5) **4**, 477, 1875.
307) Thomsen, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **16**, 37, 1883.
308) Favre u. Silbermann, Ann. de Chim. et de Phys. (3) **36**, 44, **37**, 406, 1853.
309) Ostwald, Allgem. Chem., 3. Aufl., II, 1, S. 110.
310) F. Dolezalek, Ztschr. f. physik. Chem. **26**, 321, 1898.
311) Löwenstein, Ztschr. f. physik. Chem. **54**, 715, 1906.
312a) Bodenstein u. Reichenbach, Ztschr. f. physik. Chem. **49**, 61, 1904; Reichenbach, Dissertation, Leipzig 1903.
312b) A. Smits u. A. H. W. Aten, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 264, 1910.
312c) M. Trautz, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 513, 1912.
313) H. Biltz, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 354, 1892.
314) Löwig, Das Brom und seine chemischen Verhältnisse, Heidelberg 1829, S. 34.
315) M. Bodenstein u. S. C. Lind, Ztschr. f. physik. Chem. **57**, 168, 1906.
316) V. Merz u. E. Holzmann, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 867, 1889.
317) G. S. Newth, Chem. News **64**, 215, 1891.
318) St. Cooke, Chem. News **58**, 103, 1888.
319) Corenwinder, Ann. de Chim. et de Phys. (3) **34**, 77, 1852.
320) A. Harding, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 2085, 1881.
321) G. P. Baxter, F. B. Coffin u. G. Jones, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 297, 1909; Ztschr. f. anorg. Chem. **62**, 50, 1909.
322) V. Merz u. W. Weith, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **6**, 1511, 1518, 1873.
323) J. H. Kastle u. W. A. Beathy, Amer. Chem. Journ. **20**, 159, 1898.
324) Mascart, Compt. rend. **86**, 321, 1878.
325) L. Vegard, Philos. Mag. (6) **18**, 465, 1909.
326a) Matthies, Ann. Phys. (4) **18**, 473, 1905.
326b) T. S. Taylor, Amer. Journ. Science (Silliman) (4) **31**, 249, 1911.
327) Nernst u. v. Wartenberg, Ztschr. f. physik. Chem. **56**, 534, 1906.
328) A. Richardson, Journ. Chem. Soc. **51**, 801, 1888.
329) Berthelot, Compt. rend. **87**, 667, 1878.
330) Berthelot, Compt. rend. **89**, 684, 1879; Lieb. Kopp J.-B. **1879**, 123.
331a) G. H. Bailey u. G. J. Fowler, Journ. Chem. Soc. **53**, 755, 1888.
331b) A. Jouniaux, Compt. rend. **136**, 1003, 1903.
332) Serullas, Ann. de Chim. et de Phys. **48**, 90, 1831.
333) L. Troost, Compt. rend. **92**, 715, 1880.
334) Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. (7) **21**, 206, 1900.
335) H. W. B. Roozeboom, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **4**, 102, 1885.
336) Berthelot, Compt. rend. **76**, 679, 1873.
337) H. W. B. Roozeboom, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **5**, 323, 1886.
338) H. W. B. Roozeboom, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **3**, 433, 1884; **4**, 102, 108, 331, 1885; **5**, 323, 363, 1886; Compt. rend. **106**, 1292, 1888; Zusammenfassung: Roozeboom, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 449, 1888; vgl. auch J. H. van't Hoff, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **4**, 414, 1885.
338a) St. Tolloczko u. M. Meyer, Kosmos **35**, Radziszewski-Festband, 641, 1910.
339) Berthelot, Compt. rend. **86**, 279, 1878.
340) Berthelot, Compt. rend. **92**, 435, 1881.

341) Sp. U. Pickering, Phil. Mag. (5) **36**, 111, 1893.
342) H. Topsoë, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **3**, 400, 1870.
343) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen III, 72.
344) E. Bose, Physik. Ztschr. **6**, 548, 1905.
345) Arrhenius, Ztschr. f. physik. Chem. **9**, 339, 1892.
346) Thomsen, Pogg. Ann. **138**, 201, 1869.
347) A. Biel, Pharm. Ztschr. f. Rußld. **21**, 6, 1881; Chem. Centralbl. **1882**, 147.
348) C. R. A. Wright, Chem. News **23**, 242, 1871.
349) W. Ostwald, Journ. prakt. Chem. (2) **30**, 93, 225, 1884; **31**, 307, 1885.
350) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, 1908, S. 167 u. 154.
351) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **159**, 233, 1876.
352) Graham, Phil. Trans. **1850**, 805; Lieb. Kopp J.-B. **1851**, 7.
353) J. H. Long, Phil. Mag. (5) **9**, 313, 413, 1880.
354) W. Nernst, Theor. Chem., 6. Aufl., S. 375, 1909.
355) C. Umoff, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (2) **23**, 335, 1891; Fortschr. d. Physik **1891**, (1) 368.
356) R. Reyher, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 744, 1888.
357) W. C. Röntgen u. J. Schneider, Wied. Ann. **29**, 165, 1886.
358) Zd. H. Skraup, Monatsh. f. Chem. **30**, 675, 1909.
359) W. H. Perkin, Chem. News **60**, 253, 1889.
360a) F. Schwers, Zeitschr. f. physik. Chem. **75**, 621, 1910.
360b) Gladstone, Phil. Mag. (4) **36**, 311, 1868.
361) Roozeboom, Rec. Trav. Chim. Pays Bas **4**, 103, 1885.
362) Bineau, Ann. de Chim. et de Phys **7**, 257, 1843.
363) Champion u. Pellet, Compt. rend. **70**, 620, 1870.
364) H. C. Roscoe, Lieb. Ann. **116**, 203, 1860.
365) A. Calm, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 613, 1879.
366) Berthelot, Compt. rend. **76**, 679, 1872.
367a) Spring u. von Aubel, Ann. chim. phys. (6) **11**, 505, 1887.
367b) Spring, Bull. Acad. Belg. (3) **13**, 173, 1887; **14**, 725, 1887.
367c) Döring, Journ. prakt. Chem. (2) **73**, 393, 1906.
367d) Hittorf, Ztschr. f. physik. Chem. **30**, 481, 1899.
367e) Oppenheim, Bull. Soc. Chim. (2) **1**, 163, 1864.
367f) A. Damoiseau, Compt. rend. **91**, 883, 1880.
368) Berthelot, Compt. rend. **190**, 546, 590, 1889.
369) N. Richter-Rjewshaja, Journ. d. Russ. physik.-chem. Ges. **35**, 441, 1903.
370a) Haslam, Chem. News **53**, 87, 1886.
370b) A. Sommer, Journ. Soc. Chem. Ind. **3**, 20, 1884.
371) Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 253, 1842.
372) A. Recoura, Compt. rend. **110**, 784, 1890.
373) A. Naumann, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1574, 1876.
374) Hautefeuille, Compt. rend. **64**, 705, 1867.
375) A. Scott, Proc. Chem. Soc. **16**, 69, 1900.
376) E. Léger, Compt. rend. **115**, 946, 1892.
378) Hager, Pharm. Centralbl. **18**, 361, 1877.
379) Mène, Compt. rend. **28**, 478, 1849.
380) W. Grüning, Pharm. Zeitschr. f. Rußland **22**, 313, 1883; Chem. Centralbl. **1883**, 466.
381) A. Gaßmann, Schweiz. Wochenschr. f. Pharmazie **31**, 107, 1893; Chem. Centralbl. **1893**, I, 771.
382) J. H. Castle u. J. H. Bullock, Amer. Chem. Journ. **18**, 105, 1896.
383) C. Willgerodt, Naturforscherversammlung, Heidelberg 1889; Chem. Centralbl. **1889**, II, 618.
384) G. Bruylants, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 2059, 1879.
385) A. Kekulé, Lieb. Ann. **130**, 14, 1864.
386) W. Knop, Pharm. Centralbl. **1854**, 436.
387) Ad. Vandenberghe, Maandbl. Naturw. **22**, 35, 1898; Chem. Centralbl. **1898**, I, 916.
388) Ed. Linnemann, Lieb. Ann. **161**, 198, 1872.

389) M. Fileti u. F. Crosa, Gaz. chim. ital. **21**, 64, 1891.
390) Millon, Journ. de Pharm. et de Chim. **1**, 299, 1842; Berz. J.-B. **23**, 75, 1844.
391) A. Richardson, Journ. Chem. Soc. **51**, 801, 1887.
392) C. Harms, Arch. Pharm. (2) **96**, 148, 1856.
393) Rother, Ztschr. f. analyt. Chem. **1883**, 554.
394) Feit u. Kubierschky, Pharm. Ztg. **36**, 614, 1891.
395) F. T. Addyman, Journ. Chem. Soc. **61**, 94, 1892.
396) Glover, Phil. Mag. (3) **19**, 92, 1841; Berz. J.-B. **21**, 58, 1842; **22**, 71, 1843.
397) H. Andres, Pharm. Ztg. f. Rußland **26**, 673, 1887; Chem. Centralbl. **1888**, I, 125.
398) A. Bertrand, Compt. rend. **82**, 96, 1876.
399a) A. Hantzsch u. K. S. Caldwell, Ztschr. f. physik. Chem. **61**, 227, 1907.
399b) P. Walden, Bull. Acad. St. Pétersbourg, **1911**, 1055.
400) Archibald u. Mc Intosh, Journ. Chem. Soc. London **85**, 919, 1904; Mc Intosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 71, 1911.
401) D. Mc Intosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1097, 1908.
402) P. Pfeiffer, Ztschr. f. anorg. Chem. **31**, 191, 1902.
403) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig 1909, S. 101.
404) E. Abel, Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 721, 1904.
405) Vgl. E. Abel, Theorie der Hypochlorite, S. 27ff. Leipzig u. Wien 1904.
406) H. Kretzschmar, Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 789, 1904.
407) A. A. Jakowkin, Ztschr. f. physik. Chem. **29**, 613, 1899.
408) W. Nernst u. J. Sand, Ztschr. f. physik. Chem. **48**, 601, 610, 1904.
409a) Kanolt, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1402, 1907.
409b) A. Skrabal, Monatsh. f. Chem. **30**, 51, 1909.
410) W. Ostwald, Allg. Chemie II, 1, S. 112.
411) A. H. Richards, Journ. Soc. Chem. Ind. **25**, 4, 1906.
412) H. Kämmerer, Journ. f. prakt. Chem. **90**, 190, 1863; Pogg. Ann. **138**, 390, 1870.
413) M. M. P. Muir, Journ. Chem. Soc. **12**, 324, 1874; Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **7**, 259, 1874.
414) M. M. P. Muir, Journ. Chem. Soc. **14**, 469, 1876.
415) R. W. Emerson Macivor, Chem. News **33**, 35, 1876; **55**, 203, 1887.
416) G. Wolfram, Lieb. Ann. **198**, 91, 1879.
417) A. Michael u. W. T. Conn, Amer. Chem. Journ. **25**, 89, 1901.
418) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **5**, 469, 1899.
419) Rammelsberg, Monatsber. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. Dez. **1840**; Pogg. Ann. **52**, 79, 1841.
420) Marignac, Bibl. universelle de Genève, Juin 1843; Berz. J.-B. **24**, 1192, 1845.
421) J. Philipp, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **3**, 4, 1870.
422) C. Graebe, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 2753, 1902.
423) Pauli, Ztschr. f. Elektrochem. **3**, 474, 1896.
424) Balard, Pogg. Ann. **34**, 148, 1835.
425a) A. H. Allen, Journ. Soc. Chem. Ind. **3**, 65, 1884.
425b) Garzarolli-Turnlackh, Monatsh. f. Chem. **22**, 955, 1901.
426) Thomsen, Thermochem. Unters. II, 149; Ostwald, Allg. Chem. II, 1, S. 111.
427) Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. (5) **13**, 19, 1878.
428) J. Spiller, Chem. News **6**, 249, 1862.
429) Schönbein, Nachr. Kgl. Gesellsch. Göttingen **1862**, 524.
430) J. Spiller, Chem. News **3**, 1, 1859.
431) S. Tanatar, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 1013, 1899.
432) Ostwald, Allg. Chem. II, 1, S. 112.
433) Gay-Lussac, Compt. rend. **14**, 951, 1842.
434) Dancer, Lieb. Ann. **125**, 237, 1863.
435) W. Vaubel, Chem.-Ztg. **22**, 331, 1898.
436) H. Baumhauer, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **6**, 598, 1873.
437) A. Potilitzin, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 772, 1887.
438) M. Dittrich u. H. Bollenbach, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 747, 1905.
439) C. H. Cook, Chem. News **69**, 272, 1894; Journ. Chem. Soc. **65**, 802, 1894.

440a) W. H. Roß, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 786, 1906.
440b) Rammelsberg, Pogg. Ann. **52**, 85, 1841.
441) O. Burchard, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 796, 1888.
442) H. Kämmerer, Journ. f. prakt. Chem. **85**, 452, 1862.
443) Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. (2) **32**, 300, 1885.
444) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte 1898, S. 167.
445) Thomsen, Thermochem. Untersuchungen I, 242.
446) Thomsen, Journ. f. prakt. Chem. (2) **11**, 145, 1875; vgl. Ostwald, Allgem. Chem. II, 1, S. 112.
447) R. Luther u. W. Schilow, Ztschr. f. physik. Chem. **46**, 777, 1903.
448) F. Weigert, Ztschr. f. physik. Chem. **60**, 529, 1907.
449) W. Judson u. J. W. Walker, Journ. Chem. Soc. **73**, 410, 1898.
450) R. H. Clark, Journ. of Physical Chem. **10**, 679, 1906.
451) N. Schilow, Ztschr. f. physik. Chem. **42**, 641, 1903.
452) F. C. Bowman, Journ. of Phys. Chem. **11**, 292, 1907.
453) Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 127, 1888.
454) W. Meyerhoffer, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 585, 1888.
455) A. A. Noyes, Ztschr. f. physik. Chem. **18**, 118, 1895.
456) Magnanini, Gazz. chim. ital. **20**, 377, 1890.
457) A. A. Noyes, Ztschr. f. physik. Chem. **19**, 599, 1896.
458) F. C. Bowman, mitgeteilt von R. H. Clark[450]).
459) N. Schilow, Ztschr. f. physik. Chem. **27**, 513, 1898.
460) R. H. Clark, Journ. of Phys. Chem. **11**, 353, 1907.
461) Schaer, Lieb. Ann. **323**, 32, 1901.
462) S. Tanatar, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 1013, 1899.
463) Schlagdenhauffen, Journ. pharm. chim. (3) **34**, 175, 1858; Lieb. Kopp J.-B. **1858**, 87.
464) Kämmerer, Pogg. Ann. **138**, 390, 1869.
465) Moissan, Ann. de Chim. et de Phys. (6) **24**, 224, 1891.
466) P. Lebeau, Compt. rend. **141**, 1081, 1905.
467) E. P. R. Prideaux, Proc. Chem. Soc. **21**, 240, 1905.
468) Löwig, Das Brom u. seine chemischen Verhältnisse, Heidelberg 1829, S. 64.
469) W. Bornemann, Lieb. Ann. **189**, 183, 1877.
470) V. Thomas u. P. Dupuis, Compt. rend. **143**, 282, 1906.
471) P. Lebeau, Compt. rend. **143**, 589, 1906.
472) Barta J. Karsten, Ztschr. f. anorg. Chem. **53**, 365, 1907.
473) J. Brown, Phil. Mag. (5) **31**, 449, 1891.
474) Berthelot, Compt. rend. **94**, 1619, 1882.
475) Abegg, Ztschr. f. anorg. Chem. **50**, 309, 1906.
476) H. Reinisch, N. Jahrb. Pharm. **11**, 269, 1859; Chem. Centralbl. **1859**, 97.
477) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **91**, 902, 1881.
478) J. P. Panastovic, Buletinul societatu de sciente **11**, 390, 1902; Chem. Centralbl. **1902**, II, 1342.
479) A. Mitscherlich, Pogg. Ann. **125**, 629, 1865.
480) M. E. Pozzi-Escot, Ann. Chim. analyt. appl. **12**, 316, 1907.
481) W. Böttger, Ztschr. f. physik. Chem. **46**, 521, 1903.
482a) W. J. Dibdin u. L. H. Cooper, The Analyst **35**, 159, 1910.
482b) L. Débourdeaux, Compt. rend. **138**, 147, 1904.
482c) A. Casolari, Gaz. chim. ital. **37**, II, 609, 1908.
482d) W. D. Dehn, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 525, 1909.
483) H. Specketer, Ztschr. f. Elektrochem. **4**, 539, 1898.
484) St. Bugarszky, Ztschr. f. anorg. Chem. **10**, 387, 1895.
485) G. Vortmann, Monatsh. f. Chem. **3**, 510, 1882; Ztschr. f. analyt. Chem. **25**, 172, 1886.
486) E. Berglund, Ztschr. f. analyt. Chem. **24**, 184, 1885.
487) Weiß, Repert. anal. Chem. **5**, 238.
488) White, Chem. News **57**, 233, 245, 1888.
489) Schierholz, Monatsh. f. Chem. **13**, 1, 1892.
490) Jannasch u. Aschoff, Ztschr. f. anorg. Chem. **1**, 144, 245, 1892; **5**, 8, 1894.

491) F. W. Küster, Verh. d. Ges. Dtsch. Naturforscher u. Ärzte **1897**, 9.
492) Dechan, Journ. Chem. Soc. **49**, 682, 1886.
493) Friedheim u. Meyer, Ztschr. f. anorg. Chem. **1**, 407, 1892.
494) R. Engel, Compt. rend. **118**, 1263, 1894.
495) H. Ditz u. M. B. Margosches, Ztschr. f. angew. Chem. **14**, 1082, 1901.

Abgeschlossen im Juli 1912.

E. Abel.

Kolloidchemie des Chlors und Broms.

Die Kolloidchemie des Chlors und Broms beschränkt sich auf die Fähigkeit dieser Elemente, aus Lösungen durch indifferente Stoffe adsorbiert zu werden. In seiner Abhandlung über Adsorption hat Freundlich*) auch über die Adsorption dieser Elemente durch Blutkohle berichtet. Die Adsorption des Chlors aus wässeriger Lösung konnte deshalb nicht genau ermittelt werden, weil an der Kohlenoberfläche die Reaktion $2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow 4HCl + O_2$ eine katalytische Beschleunigung erfährt. Brom dagegen zeigte das normale Verhalten, es wurde die bekannte Adsorptionsisotherme gefunden. Endlich untersuchte Freundlich auch die Aufnahme von Brom aus verschiedenen Lösungsmitteln durch Blutkohle. Es zeigte sich, daß die Adsorption aus wässeriger Lösung am stärksten, schwächer aus H_2SO_4-Lösung und am geringsten aus ätherischer Lösung ist.

*) Freundlich, Zeitschr. physik. Chem. **57**, 408, 409 u. 435, 1907.

A. Lottermoser.

Jod. J.

Atomgewicht des Jods, J = 126,932 (Ag = 107,880) oder J = 126,927 (Ag = 107,876).

a) Wahl des Atomgewichts.

Bald nach der Entdeckung des Jods durch Courtois (1812) erkannte Gay-Lussac (1814), daß das Jod mit dem Chlor eine große Ähnlichkeit besitzt, und durch Ermittelung der Menge von Jod, welche sich mit Zink verbindet, leitete er für das Jod ein Atomgewicht von der richtigen Größenordnung ab (J = 124,97). Zu fast derselben Zahl (J = 125,29) gelangte er durch die Analyse des Kaliumjodats. Wenn auch später mit reineren Jodpräparaten genauere Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt worden sind, so wurde doch für das Jod von allen Chemikern stets eine Atomgewichtszahl von derselben Größenordnung angenommen. So nahm Prout (1815) J = 124 an, Meinecke (1817) J = 116; bei Berzelius (1818) finden wir zwei Zahlen: der ersten (J = 1266,7 bei O = 100) entspricht das Äquivalent J = 101, während der sehr ähnlichen zweiten Zahl (J = 1566,7) J = 125,3 entspricht. Bei Thomson (1822) finden wir eine J = 122,0 entsprechende Zahl, bei Gmelin (1826) J = 125,00, bei Thénard (1823) J = 123,2. Nur bei Meißner (1834) finden wir J = 102,4.

Die Äquivalentzahl war demnach mit dem Atomgewicht identisch und die Äquivalentformeln der Jodverbindungen waren z. B. HJ, JO, JO_5, JO_7 usw.

Das Jod tritt als negatives Element einwertig, als positives Element gegenüber dem Sauerstoff einwertig, vierwertig, fünfwertig und siebenwertig auf. Die Oxyde J_2O_4 und J_2O_5 haben, da das Jod das positivste aller Halogene ist, basische Eigenschaften und bilden Sulfate.

Wir nehmen eine Zahl von der Größenordnung J = 127 als Atomgewicht des Jods an, denn diese steht im Einklange mit den folgenden Gesetzen und Regeln:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn die Zahl 127 stellt die kleinste Menge von Jod (in g) vor, welche sich im Normaldoppelvolumen (22,4 l) der Gase und Dämpfe der zahlreichen flüchtigen Verbindungen des Jods vorfindet. Freies Jod bildet bei niederen Temperaturen zweiatomige Molekeln, welche mit Temperaturerhöhung in einatomige zerfallen. Jod bildet, wie die übrigen Halogene, ein negatives Anion, welches unter den Halogenanionen am wenigsten negativ ist, sowie andere zusammengesetzte und — obwohl nicht so oft wie die übrigen Halogene — auch komplexe Anionen. Ihr Verhalten, sowie das der Jodverbindungen überhaupt, in Lösung, steht ebenfalls im Einklange mit dem Atomgewicht des Jods.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit, denn die Atomwärme des freien Jods im festen Zustande beträgt bei Zimmertemperatur 6,6, bei tieferen Temperaturen weniger. Versucht man nach den Regeln von Woestyn, Neumann, Kopp und Joule die Atomwärme des Jods aus der Molekularwärme der Metalljodide zu berechnen, indem man die Atomwärme des Metalls subtrahiert, so erhält man die folgenden Werte: aus AgJ: 8,4; aus CuJ: 7,2; aus KJ: 7,1; aus HgJ: 6,5; aus HgJ_2: 6,4; aus NaJ: 6,2 usw. Vielleicht hängt der große Wert, der aus dem Jodsilber folgt, damit zusammen, daß bei seiner Bildung aus den Elementen eine räumliche Ausdehnung (statt der gewöhnlichen Kontraktion) stattfindet. Ähnlichen Betrachtungen ist in der letzten Zeit wenig Aufmerksamkeit gewidmet worden.

3. Mit der Regel vom Isomorphismus. Auf das Fehlen des Isomorphismus zwischen den drei Halogenen Chlor, Brom, Jod einerseits und dem Fluor andererseits ist schon bei den übrigen Elementen (siehe Fluor und Chlor) hingewiesen worden, ebenso wie auf den vollständigen Isomorphismus zwischen Chlor, Brom und Jod.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Jods und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 127 eines in der siebenten Gruppe und der siebenten Reihe (VII—7) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Die folgenden Angaben besitzen nur ein rein historisches Interesse und deshalb geben wir die Originalwerte wieder.

1. Davy[1]), 1814, versuchte zuerst, das Atomgewicht des Jods durch Sättigung der Alkalihydrate mit freiem Jod, sowie durch Überführung des Jodnatriums in das Sulfat zu bestimmen und erhielt als unsicheres Resultat die Zahl **J = 132,0**.

2. Gay-Lussac[2]), 1814, führte in seiner bekannten klassischen „Untersuchung über das Jod" Atomgewichtsbestimmungen mit Hilfe nicht ganz reinen Jods aus. Er fand, daß sich 100 Teile Jod mit 26,225 Teilen Zink verbinden und da die äquivalente Menge Sauerstoff 6,402 beträgt, so beträgt das Äquivalent J = 156,21 (O = 10), d. i. das Atomgewicht ist **J = 124,97.**

Er fand ferner, daß Kaliumjodat beim Glühen 77,41 Proz. Jodkalium hinterläßt. Aus der Menge des Sauerstoffs, die sich mit dem Kalium verbindet, findet er, daß sich in der Jodsäure 18,817 Teile Sauerstoff mit 58,937 Teilen Jod verbinden oder 31,321 Teile Jod mit 10 Teilen O. Es ist aber (da Jodsäure 1 J und 5 O enthält) $31,321 \times 5 = 156,605$ (O = 10). Daraus folgt das Atomgewicht des Jods: **J = 125,28.**

3. Thomson[3]), 1814, fand, daß 20,5 Teile Jodkalium 19,75 Teilen Jodzink und 20,75 Teilen Bleinitrat, mit welchen sie sich umsetzen, entsprechen. Nach dem Eindampfen des Filtrats wurden 12,75 Teile Kaliumnitrat erhalten. Auf die Löslichkeit des Jodbleis in Wasser wurde keine Rücksicht genommen. Er leitet aus diesen Werten J = 775 (O = 100) her, und dies entspricht dem Atomgewicht **J = 124,0.**

---

1) Davy, Phil. Trans. **1814**, 87.
2) Gay-Lussac, Annales de Chimie **91**, 5, 1814; auch Ostwalds Klassiker, Nr. 4.
3) Thomson, First principles I, 89, 1814.

4. Prout[1]), 1815, fand, daß 100 Teilen Jod 25,8 Teile Jodzink äquivalent sind und leitete daraus **J = 124**, nach anderen Angaben **J = 126**, ab.

5. Dumas[2]), 1826, ermittelte die Dampfdichte des Jods zu 8,716 (Luft = 1). Daraus berechnet er das Atomgewicht **J = 126,13**.

Bereits im Jahre 1814 hatte Gay-Lussac[2]) die Gasdichte des Jodwasserstoffs zu 4,602 und 4,443 ermittelt. Er leitet daraus ab, daß der Dampf des Jods 117,71 mal dichter ist, als der des Wasserstoffs. Mit neuen Werten für die Dichte der Luft ergibt sich aus der ersten Zahl das Atomgewicht **J = 132,0**, aus der zweiten **J = 127,4**.

6. Die übrigen, später ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Jods sind bereits bei der Bestimmung der Atomgewichte der fundamentalen Elemente im Bande II, 1 dieses Handbuchs ausführlich besprochen worden.

Den neuesten „modernen" Wert für das Atomgewicht des Jods leiteten wir dort auf Seite 188—194 aus den mustergültigen, von Baxter 1904 und 1905 ausgeführten Versuchen, und zwar aus mehreren Verhältnissen ab und, indem wir von dem damals als wahrscheinlich richtig angesehenen Silberwert Ag = 107,883 ausgingen, berechneten wir aus den zuverlässigsten Angaben für das Atomgewicht des Jods zwischen J = 126,927—126,934 liegende Werte, welche den Mittelwert J = 126,930 ergaben. Auf die jetzt allgemein angenommene Silberbasis Ag = 107,880 umgerechnet, beträgt das aus diesen älteren Versuchen von Baxter sich ergebende Atomgewicht des Jods **J = 126,926**. Seitdem wurde über diesen Gegenstand von demselben Autor noch eine neuere Untersuchung veröffentlicht.

7. Baxter[3]), 1910—1911. Die Veranlassung zu einer Neubestimmung des Atomgewichts des Jods gab eine von Baxter und Tilley 1909 ausgeführte Untersuchung, welche die Bestimmung des wahren, d. h. des auf die Basis O = 16 bezogenen Atomgewichts des Silbers, das bekanntlich als wichtige sekundäre Atomgewichtsbasis dient, zum Zwecke hatte. Über diese Arbeit haben wir in diesem Bande auf S. 61 unter 8 referiert, ziehen es aber vor, über die gewissermaßen ihre Fortsetzung bildende vorliegende Untersuchung an dieser Stelle zu berichten.

In der angeführten ersten Untersuchung suchten Baxter und Tilley das Verhältnis $2Ag:J_2O_5$ genau zu ermitteln durch Reduktion des J_2O_5 zu Jodion und Bestimmung der zu dessen Fällung erforderlichen Menge von Silber. Sie fanden das Verhältnis $2Ag:J_2O_5 = 0{,}646\,230:1$ und aus diesem sowie dem von Baxter ermittelten Verhältnis $Ag:J = 0{,}849\,943:1$ leiteten sie das unerwartet niedrige Atomgewicht des Silbers Ag = 107,850 ab. (Die von uns daselbst angeführte Verhältniszahl $Ag:J = 0{,}848\,843$ findet sich sowohl in dem englischen, als auch in dem deutschen Texte der Originalabhandlung, muß aber durch die richtige Zahl 0,849 943 ersetzt werden.)

Da diese Zahl bedeutend niedriger ist, als die von Richards und Willard aus dem Verhältnis $LiClO_4:LiCl:AgCl:Ag$ abgeleitete Zahl Ag = 107,871 bis 107,876 (siehe diesen Band S. 71—74), so vermutete Baxter, daß bei der Bestimmung des Verhältnisses $2Ag:J_2O_5$ das Endresultat vielleicht durch einen Fehler in dem Verhältnis von Silber zu Jod beeinflußt war. Es ist ja be-

---

1) Prout, Annals of Philosophy **6**, 323, 1815.
2) Dumas, Ann. chim. phys. **33**, 337, 1826.
3) Baxter, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1603, 1910 und Zeitschr. anorgan. Chem. **70**, 34, 1911.

kannt, daß von allen Verbindungen des Silbers mit den Halogenen das Jodid am meisten geneigt ist, fremde Stoffe, aus deren Lösungen es gefällt wird, zu okkludieren, und obwohl bei der früheren Untersuchung alle Maßregeln getroffen waren, um diese Okklusion zu vermeiden, so ist es doch möglich, daß sie nicht ganz ausreichend gewesen sind. Deshalb wurde das Verhältnis Ag:J unter Beobachtung weiterer Vorsichtsmaßregeln neu bestimmt.

Ermittlung des Verhältnisses Ag:J. Das Prinzip des diesmal angewandten Verfahrens bestand darin, daß gewogene Mengen reines Jod durch eine Lösung von Hydrazinhydroxyd zu Jodwasserstoff (d. i. Jodion) reduziert wurden; aus der sehr verdünnten Lösung wurde durch eine sehr verdünnte Lösung von Silbernitrat, die aus gewogenem, wenige Zehntel Milligramm mehr als die theoretische Menge betragenden reinen Silber dargestellt wurde, das Jod als Jodsilber gefällt. In der klaren, von dem abgeschiedenen Jodsilber abfiltrierten Lösung wurde die geringe Menge überschüssiges Silber dadurch bestimmt, daß man sie auf ein kleineres Volum eindampfte und das Silber gravimetrisch als Jodsilber ermittelte.

Es ist nicht möglich, in diesem kurzen Referat auf die Einzelheiten dieser schönen Untersuchung einzugehen; es mag nur gesagt werden, daß, was die Bereitung des reinen Analysenmaterials und Ausführung der einzelnen Operationen anbelangt, mit derselben peinlichen Gewissenhaftigkeit verfahren wurde, wie sie von Richards im Harvard-Laboratorium seit Jahren eingeführt ist. Vom Jod wurden auf verschiedenen Wegen dreierlei Proben nach Methoden dargestellt, durch welche der völlige Ausschluß von Chlor und Brom erreicht wurde, und das reine Silber wurde nach den in diesem Handbuch mehrfach erwähnten Verfahren dargestellt (siehe Bd. II, 1, S. 183). Das reine Jod wurde schließlich durch Erhitzen des Jodpentoxyds auf etwa 350° dargestellt und in ein Quarzrohr hineinsublimiert, in welchem es geschmolzen und nach dem Verschließen gewogen wurde. Die Lösung und Reduktion des Jods geschah dadurch, daß man es in überschüssiger Lösung von frisch destilliertem Hydrazinhydroxyd löste, wonach die Lösung mit reiner, von Stickstoffoxyden freier Salpetersäure angesäuert wurde. Um die Okklusion der in Lösung befindlichen Stoffe, besonders des Silbernitrats, durch das Jodsilber möglichst zu vermeiden, wurde die Jodionlösung auf etwa 4 Liter gebracht und durch eine Silbernitratlösung von dem gleichen Volum gefällt, welche aus einer gewogenen Menge reinen Silbers, die um etwa 0,2 mg mehr reines Silber, als zur Umwandlung des Jods in Jodsilber nötig ist, enthielt, unter Vermeidung jedweden Verlustes bereitet wurde.

Nach völligem Absetzen des Jodsilbers wurde die darüber befindliche klare Lösung durch einen Gooch-Neubauer-Tiegel filtriert, auf 50—100 ccm eingedampft und der geringe Silberüberschuß durch Fällen mit Jodwasserstoffsäure als Jodsilber bestimmt.

In der folgenden Tabelle geben wir die auf das Vakuum reduzierten Gewichte des angewandten Jods, sowie des zu seiner Fällung nötigen Silbers nach Abzug des aus dem geringen Silberüberschuß erhaltenen Jodsilbers, korrigiert für die geringe Löslichkeit des letzteren in den verwendeten Wassermengen

Vers.-Nr.	J g	Ag g	Ag für 1 J
1	9,00628	7,65468	0,849927
2	13,45067	11,43179	0,849905
3	11,86648	10,08571	0,849933

Vers.-Nr.	J g	Ag g	Ag für 1 J
4	8,52461	7,24498	0,849 890
5	6,42840	5,46351	0,849 902
6	8,30266	7,05641	0,849 897
7	9,95288	8,45904	0,849 909
8	6,97131	5,92591	0,849 899
9	9,38852	7,97927	0,849 897
10	6,56811	5,58231	0,849 911
11	18,87136	16,03902	0,849 913
12	17,84091	15,16249	0,849 872
13	14,95666	12,71170	0,849 902
		Mittelwert:	0,849 906.

In der in dem vorliegenden Handbuch üblichen Weise ausgedrückt, wird dieses Verhältnis Ag:J = 100:117,6601; diese Zahl ist etwas höher als die von Baxter 1905 gefundenen Verhältniszahlen 117,6573, 117,6524 und 117,6585 und a fortiori wohl auch richtiger.

Aus dem Verhältnis Ag:J = 100:117,6601 ergibt sich, wenn Ag = 107,880 gesetzt wird, das Atomgewicht **J = 126,932.**

Die Bestimmung dieser von uns berechneten Zahl war eigentlich nicht der Zweck der Arbeit von Baxter, denn er wollte das Verhältnis der Atomgewichte des Silbers und des Jods in ihrer möglichst direkten Beziehung zur Sauerstoffbasis O = 16 ausdrücken. Aus der Kombination der Verhältnisse $2Ag:J_2O_5$ = 0,646 230:1 und Ag:J = 0,849 906:1 berechnet man das Atomgewicht des Silbers . . . . **Ag = 107,864**
und das Atomgewicht des Jods . . . . **J = 126,913.**

Diese beiden neuen Atomgewichtswerte sind auffallend niedrig und man könnte sie nur dann als richtig annehmen, wenn man beweisen könnte, daß bei der Bestimmung der eben angeführten Verhältnisse gar kein Fehler unterlaufen ist und daß alle den Verhältnissen zugrunde liegenden Reaktionen ganz „glatt" verlaufen, besonders daß das, wie oben beschrieben, gefällte Jodsilber keine Spur der in der Lösung befindlichen Substanzen okkludiert!

Man darf aber die Tatsache nicht unberücksichtigt lassen, daß Richards und Willard (siehe S. 71—74) auf anderem Wege möglichst direkt das Atomgewicht des Silbers in seiner Beziehung zur Sauerstoffbasis O = 16 zu bestimmen trachteten und die Zahl Ag = 107,876 bzw. Ag = 107,871 fanden. Nun steht aber jede das Atomgewicht des Silbers ausdrückende Zahl durch das von Richards und Forbes mit ungewöhnlicher Genauigkeit ermittelte Verhältnis $Ag:NO_3$ = 100:57,479 in sehr direkter Beziehung zum Atomgewicht des Stickstoffs (siehe S. 52, 53, 57, 58, ferner die Tabelle auf S. 78).

Es entspricht den Zahlen für das Atomgewicht:

des Silbers	das des Stickstoffs
107,876	14,006 ± 0,001
107,871	14,003 „
107,864	13,999! „

Diese letzte Zahl ist so auffallend niedrig, daß wir uns mit Rücksicht auf die ganze dieses Gebiet umfassende experimentelle Evidenz durchaus nicht entschließen können, die beiden einander entsprechenden niedrigen Zahlen als die richtigen Atomgewichte des Silbers und des Stickstoffs anzunehmen. Der Stickstoff ist das Element, dessen Atomgewicht vielleicht unter allen Elementen am direktesten auf die Sauerstoffbasis bezogen werden kann,

und wenn wir die Bestimmung dieses Verhältnisses $N_x : O_y$ noch nicht als mit der größten Schärfe ausgeführt betrachten können, so möchten wir doch auf die neueste Arbeit von O. Scheuer[1]) hinweisen, welcher aus den Verhältnissen (Synthesen) $2NO : O_2 : N_2O_4$, dann $2NO : O : N_2O_3$, $N_2O_3 : O : N_2O_4$ und aus den Analysen von N_2O_4 und N_2O_3 Zahlen findet, die auf ein außerordentlich niedriges Atomgewicht des Stickstoffs nicht hindeuten. Das Mittel aus den Synthesen ist N = 14,0077 und aus den Analysen N = 14,0086, und die kleinsten bei den Synthesen überhaupt erhaltenen Zahlen sind 14,0063 und 14,0067. Übrigens bemerken wir nochmals, daß die Chemiker bei ihren Versuchen, die dritte Dezimalstelle der Atomgewichte genau zu bestimmen, an der Grenze unseres gegenwärtigen Könnens angelangt sind, und heute können wir nur sagen, daß das wahre, auf O = 16 bezogene Atomgewicht des Silbers höchstwahrscheinlich höher ist als Ag = 107,870 und kleiner als Ag = 107,880, die Richtigkeit der zu niedrigen Zahl Ag = 107,864 halten wir dagegen für unwahrscheinlich.

Mit den drei neuesten Werten für die Silberbasis (siehe diese bei Chlor) umgerechnet ergeben sich für das Atomgewicht des Jods die folgenden Werte:

Ag = **107,880**	Ag = **107,876**	Ag = **107,871**
J = **126,932**	J = **126,927**	J = **126,921**[2]).

Diese Werte sind mit Hilfe der Atomgewichte des Silbers und des Chlors auf die Sauerstoffbasis O = 16 bezogen worden. Infolge der Unsicherheit der Atomgewichte des Silbers und des Chlors und der bei den Bestimmungen des Atomgewichts des Jods selbst begangenen unumgänglichen Fehler glauben wir nicht fehlzugehen, wenn wir die Unsicherheit dieser Zahlen auf mehrere Einheiten der dritten Dezimalstelle schätzen, so daß wir als Atomgewicht des Jods die Zahl

J = 126,93 (I)

betrachten, welche um 0,01 höher ist als die von der Atomgewichtskommission seit 1909 empohlene Zahl J = 126,92.

---

1) Scheuer, Wiener Anzeiger vom 15. Febr. 1912.

2) Würde man das Atomgewicht des Jods aus dem Verhältnis $2Ag : J_2O_5$ = 0,646230 : 1 direkt, nur unter Annahme verschiedener Werte für das Atomgewicht des Silbers berechnen, so würde man erhalten:

Ag = 107,864	107,871	107,876	107,880
J = 126,913	126,924	126,931	126,938
Δ = +0,000	+0,003	+0,004	+0,006

Die letzte Zeile drückt die Differenzen zwischen diesen und den obigen Zahlen aus. Da aber der Wert Ag = 107,876 der wahrscheinlich richtigste ist, so muß bei der Ermittelung des Verhältnisses $2Ag : J_2O_5$ von dem gefällten Jodsilber etwas lösliches Jodid und zwar 0,00004 g per g Silber okkludiert worden sein. Die richtigen Verhältnisse sind $2Ag : J_2O_5$ = 0,646246 statt 0,646230 oder Ag : J = 100 : 117,6601 statt 117,6641, und diese Differenz ist von derselben Größenordnung wie die Differenz zwischen den früher und den jetzt gefundenen Werten für Ag : J, aber von umgekehrtem Zeichen.

Abgeschlossen im Juni 1912.

Brauner.

Jod.

Geschichtliches. Jod (von ἰοειδής, d. i. veilchenfarbig, nach der Farbe des Dampfes) wurde 1811 von Courtois[1])*) entdeckt und zuerst von Gay-Lussac[2]) vollständig untersucht. Wie bei Chlor und Brom wurde auch bei Jod wegen seiner elektronegativen (säurebildenden) Eigenschaften nach der „Murium"theorie angenommen, daß es kein selbständiges Element, sondern die Verbindung eines solchen mit Sauerstoff sei. Wurde der Elementcharakter des Jods späterhin auch allgemein anerkannt, so haben Züblin und V. Meyer[3]) noch einen neuen Beweis dafür geliefert, indem sie Joddämpfe sehr hoch erhitzten und durch Diffusion Spaltungsprodukte abzuscheiden suchten, natürlich mit negativem Ergebnis. Eine von Smith[12]) irrig gedeutete Beobachtung, daß Jod unter dem Einfluß der elektrischen Entladung verschwinde und sich in Wasserstoff verwandle, wurde von Luedeking[13]) dahin richtiggestellt, daß Jod mit den Bestandteilen der Glaswand eine Verbindung eingeht und daß der beobachtete Wasserstoff von Jodwasserstoff herrührte, mit dem das Jod verunreinigt war.

Vorkommen. Jod ist in der Natur allgemein verbreitet, tritt jedoch stets nur in sehr geringen Mengen auf. Chatin[14]) hat zuerst die neuerdings bestätigte Lehre vom allgemeinen Vorkommen des Jods aufgestellt. Über den durchschnittlichen Prozentgehalt der gesamten Erdrinde an Jod liegen voneinander stark abweichende Angaben vor. J. A. L. Vogt[4]) nimmt $1 \cdot 10^{-4}$ Proz., Ackroyd[1184]) dagegen $5{,}8 \cdot 10^{-8}$ Proz. an. Die feste Erdkruste enthält nach Vogt rund 10^{-5} Proz. Im Meerwasser sollen ungefähr 10^{-3} Proz. vorhanden sein; Gautier[51]) fand einen etwa 5mal kleineren Gehalt. Bezüglich seines Beitrages zum Aufbau der Erdrinde steht Jod unter den übrigen Elementen an 28. Stelle. Jod scheint, nach diesen geringen Mengen zu urteilen, keinen wesentlichen chemisch-geologischen Einfluß ausgeübt zu haben. Das Verhältnis von Br:J ist im Meerwasser und den Gesteinen annähernd gleich und beträgt 1:10 bis 12, das von Cl:J = 1:0,00012[1184]).

Freies Jod findet sich in den Produkten der vulkanischen Tätigkeit, so in den Lavagasen (H. Erdmann[5])), im braunen Salmiak des Vulkans auf Lanzerotte (Brandes[6])), in den Fumarolenprodukten der Insel Vulcano (Bergeat[7])) und der Vesuveruption von 1895 (Matteucci[8])). Das Wasser der Quelle von Woodhall Spa bei Lincoln in Nordamerika ist durch freies Jod tiefbraun gefärbt (Wanklyn[9])).

In gebundener Form findet sich Jod als Jodwasserstoff in den Emanationen des Vesuvs[15]); ferner als Jodid, so als Jodobromit, $AgJ + 2Ag(Cl, Br)$

---

*) Erste Veröffentlichung 29. November 1813, vgl. Chattaway[11]).

in etwas anderen Mischungsverhältnissen als Jodembolit; als Miersit (AgJ, dem etwas CuJ, Marshit, isomorph beigemischt ist) in den Silbererzminen von Brokenhill, Neusüdwales; als reines Jodsilber AgJ, Jodargyrit, Jodyrit oder Jodit genannt; als Cupro-Jodargyrit[10]); als basisches Kupferjodid in den Cupriten und Malachiten von Neu-Süd-Wales, die 0,07 bis 0,15 Proz. Jod enthalten[16, 17]); als Marshit, CuJ, in Arizona; als Jodquecksilber, Coccinit, HgJ_2[18]); als Bleioxychlorojodür[19]) im Weißbleierz von Catorce, Mexiko[20]); in sehr geringer Menge im schlesischen Zinkerz[21]).

Die Steinsalz- und Kalisalzlager enthalten (A. Frank[22])) als Produkte mariner Ablagerung Jod in Form von NaJ[23]), so z. B. das Steinsalz von Hall in Tirol[24]) (vgl. [25])).

Gelegentlich ist Jod auch in den die Steinkohle begleitenden Salzlagern zu finden[26]). Auf letzterem Umstande beruht auch das von Bussy[27]) beobachtete Auftreten von NH_4J-Effloreszenzen in den Steinkohlengruben von Commentry, die wahrscheinlich primär auf Einwirkung von Röstgas (SO_2) auf NaJ zurückzuführen sind. Das in den bituminösen Liasschiefern von Württemberg[28]) und den Alaunschiefern von Latorp in Schweden[29]) auftretende Jod dürfte vegetabilisch-marinen Ursprungs sein. Über das Vorkommen von Jod in französischen Graniten berichtet Gautier[30]).

Jodide finden sich auch in zahlreichen Mineralquellen und Salzsolen. Durch Infiltration gelangen Alkalijodide auch in das den Ursprungsort von Jodquellen umgebende Gestein, z. B. Natriumjodid in das Dolomitgestein an der Mineralquelle von Saxon[32]), in den Kalkstein von Lyon und Montpellier[33]). Marinen Ursprungs ist auch das Vorkommen von Jodat im Chile- und Perusalpeter[33, 34]), und zwar als KJO_3[35]), nicht aber als $NaJO_3$, ferner als $Ca(JO_3)_2$, genannt Lantarit, und in geringer Menge als Doppelsalz $Ca(JO_3)_2 \cdot 8\,CaCrO_4$[36]). Diese Art des Vorkommens ist nach Müntz[37]) auf die an die Nitrifikation von Ammoniumsalzen gekoppelte Jodatbildung aus Jodid durch niedere Organismen zurückzuführen. Auch Dafert[1190]) bezeichnet es als wahrscheinlich, daß die in den „Caliches" der Salpeterlager von Chile und Bolivia enthaltenen Mengen von Jodaten unter Mitwirkung von Stickstoffoxyden entstanden sind; wahrscheinlich ebenfalls als Jodat findet sich Jod in gewissen Phosphoriten in Frankreich, Spanien und Nassau[39, 40]).

Überjodsäure, und zwar ausschließlich ihr Natriumsalz, ist gelegentlich im Natronsalpeter[35]) anzutreffen.

Das größte Reservoir an Jod bietet das Meer. Die Befunde Balards[41]), der es zuerst in den Mutterlaugen der Salinen des Mittelländischen Meeres, sowie Pfaffs[42]), der es sogar im Brackwasser der Ostsee nachwies, wurden nachträglich von einer Reihe von Forschern[45]), darunter auch von Davy[43]) angezweifelt, jedoch durch Koettstorfer[44]) und durch Gautier[51]) bestätigt. Nach letzterem Autor enthält das Meerwasser Jod nur in organischer und organisierter Form, aber keine Jodide; 1 l enthält 2,4 mg J, davon sind 0,52 mg organisiert, an Algen usw. gebunden, der Rest sind lösliche organische Verbindungen, die wahrscheinlich durch das Absterben der Algen entstehen. Das Auftreten von freiem Jod bei der Fäulnis des Meerwassers scheint auf eine wichtige Rolle des Jods als Desinfektionsmittel in diesem Teile des Haushaltes der Natur hinzuweisen.

Auch auf dem Festlande macht das Jod einen ausgesprochenen Kreislauf durch. Es findet sich in der Erde, im Ackerboden und den Gewässern und gelangt daraus in den pflanzlichen und aus diesem in den tierischen Körper,

der beim Zerfalle seinen Jodgehalt wieder an die Erde abgibt[48]). Chatin[14a]) fand Jod im Schnee und Regenwasser (in ersterem wenig), sowie in den Flüssen, mit Ausnahme derjenigen, die durch Gletscherwasser gespeist werden. Im Wasser (und auch in der Luft, s. u.) der Alpengegenden ist auffallend wenig Jod enthalten[14a, 49, 50]).

Auch in der Luft hat Chatin[14a]) das Vorkommen von Jod nachgewiesen. So enthalten 4000 l Pariser Luft etwas weniger als 0,002 mg freies Jod. Das von einem Menschen in 24 Stunden eingeatmete Jodquantum würde danach in der Gegend von Paris 0,01—0,005, in den Alpengegenden dagegen nur 0,0005 mg betragen. Eine geringe Menge Jod ist als unlösliche Verbindung, wahrscheinlich in Form von Algen usw. vorhanden, und zwar in 1000 l Luft in Paris 0,0013 mg, an der See 0,0167 mg. Der erhöhte Jodgehalt an der See ist wahrscheinlich maritimen Ursprungs[51]). Die Ergebnisse Chatins wurden von einer Reihe von Forschern bestritten, durch die neuesten Untersuchungen aber bestätigt[51—62]).

Jod findet sich in allen Pflanzen (Chatin[14])), und zwar in Form von organischen Jodverbindungen, die in den Saftgefäßen angereichert sind (Völcker[63])); insbesondere die Meerespflanzen zeigen infolge des großen Jodgehaltes im umgebenden Medium einen erhöhten Prozentsatz, so daß der Jodgehalt ihrer Asche 0,25—0,75 Proz. betragen kann (Krieg[62])).

Weitere Angaben über den Jodgehalt der Trockenrückstände und der Aschen einiger Algen und Tange s. [41, 64—69, 71]).

Jod scheint ein Bestandteil des Chlorophyllpigments oder des Reserveprotoplasmas zu sein (Gautier[70])), denn sämtliche chlorophyllhaltigen Pflanzen aus der Klasse der Algen und der Schwefelbakterien enthalten viel Jod, während chlorophyllfreie Algen und Pilze wechselnden, oft sehr geringen Jodgehalt zeigen. Unter anderem ist Jod auch im Tabak[51, 70]) und in der Runkelrübe[72]) enthalten, weshalb die aus dieser Pflanze gewonnene Pottasche jodhaltig ist. Auch in fossilen Pflanzenresten, wie Steinkohle und Torf, ist Jod nachweisbar[74]).

Wie im pflanzlichen, so ist das Jod auch im tierischen Körper in Form komplexer organischer Verbindungen zugegen[57, 77]). Die Lehre vom normalen Vorkommen des Jods im Tierkörper wurde von Baumann[78]) aufgestellt. Von Balard[41]) und anderen wurde Jod in zahlreichen Seetieren nachgewiesen (vgl. [80])) und von Drechsel[79]) aus gewissen Korallen die Jodgorgosäure $C_4H_8JNO_2$, wahrscheinlich $C_3H_5J(NH_2)COOH$, isoliert.

Bei den höher organisierten Tieren ist vor allem das Vorkommen des Jods in der Schilddrüse und deren Sekreten von Interesse (Baumann[78, 82, 83])). Durch Kochen mit Schwefelsäure und Fällen mit Alkohol gelang es, den jodhaltigen Bestandteil, das Thyrojodin, zu isolieren. Dieses ist ein phosphorhaltiger Eiweißstoff mit etwa 9 Proz. Jod. Die Rolle des Thyrojodins besteht vielleicht in der Jodierung und dadurch bedingten Unschädlichmachung der giftigen Abbauprodukte der stickstoffhaltigen Nahrung; können diese infolge Mangels an Jod nicht entfernt werden, so tritt die als Myxödem bezeichnete Erkrankung des Organismus mit ihrer Folgeerscheinung, dem Kretinismus und der als Kropf bezeichneten Wucherung des Schilddrüsengewebes, ein. Man hat das häufige Auftreten dieser Krankheit in gewissen Alpengegenden mit dem Mangel an Jod in den dortigen Trinkwässern in Zusammenhang gebracht[84, 14b]). Neuerdings ist es jedoch wieder fraglich geworden, welche Rolle man dem Thyrojodin zuzuschreiben hat. Sicher ist

nur, daß Jod, auch als solches, auf die Schilddrüse günstig wirkt und deren Schwellungen oft zum Rückgang bringt, und daß bei Exstirpation der Schilddrüse die dadurch bedingten schweren Schädigungen hintangehalten werden, wenn man Schilddrüsensubstanz als solche oder Präparate, die möglichst viele ihrer Bestandteile enthalten, injiziert oder eingibt[1332]).

Auch in den übrigen Drüsensekreten sowie im Blute tritt regelmäßig Jod auf[48, 81, 85, 86]).

Physiologische Wirkungen und Anwendungen. Jod findet in der Medizin eine ausgedehnte Anwendung, sowohl als freies Jod, wie in Form seiner Salze, insbesondere des Jodkaliums, und in organischer Bindung mit Fett oder Eiweiß. In Form der alkoholischen Jodtinktur dient das Jod als Hautreiz- und Hautdesinfektionsmittel. Jodverbindungen und -präparate kommen bei äußerer, innerlicher und subkutaner Einverleibung in ausgedehntem Maße zur Anwendung zwecks Beseitigung pathologischer Wucherungen und Hypertrophien (Drüsengeschwülste, Kropf) und zur Aufsaugung von Resten chronischer Entzündungsprozesse. — Eine besonders wichtige Rolle spielt das Jod als Jodoform, dem am meisten gebrauchten Wundantiseptikum. Seine vorzügliche desinfizierende und die Wundheilung beschleunigende Wirkung wird von keinem der an seiner Stelle empfohlenen anderen Präparate erreicht, so daß es trotz seines intensiven und unangenehmen Geruches nach wie vor allgemeine Anwendung findet.

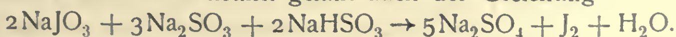
Bei prädisponierten Individuen treten nach mehr oder minder langer Joddarreichung, insbesondere von Jodkalium, krankhafte Erscheinungen auf, die im wesentlichen in Hautausschlägen, Schnupfen, Stirnhöhlenkatarrh, Augenbindehautentzündung, Speichelfluß und zuweilen einer Entzündung des Kehlkopfes und der Luftröhrenäste bestehen: Jodismus. Nach Einstellung der Jodzufuhr gehen die Erscheinungen wieder zurück.

Von sonstigen Anwendungen des Jods verdient vor allem seine Verwendung in der Industrie der Teerfarbstoffe Erwähnung. Bedeutende Mengen von Jod werden auch zur Darstellung von Jodsilber für photographische Zwecke verbraucht.

Für den Chemiker ist das Jod dank seiner oxydierenden Eigenschaften und seines leichten und empfindlichen Nachweises durch Stärke ein überaus wichtiges analytisches Hilfsmittel (Jodometrie).

Eine weitere analytische Anwendung findet das Jod zum colorimetrischen Nachweis von CO[497]), zur gasvolumetrischen Bestimmung von H_2O_2, zur maßanalytischen Bestimmung der Gerbsäure[498]); ferner ist es zur Strommessung im Jodvoltameter (Herroun[499]), Kollider[500]), Danneel[1176]), Kreider[1177])) vorgeschlagen worden.

Technische Darstellung (vgl. Schlötter[36])). Die heute fast ausschließlich benutzte Quelle für die Gewinnung des Jods sind die Ablaugen der Natronsalpetergewinnung in Chile und Peru (Provinz Tarapacà) und in Autofagasta in Bolivia[91, 92]). Chile könnte allein den Weltbedarf an Jod decken. Die Mutterlaugen der nordchilenischen Salpeterfabrikation enthalten 3 g Jod im Liter in Form von Jodat; es wird daraus durch ein Gemisch von Natriumbisulfit und Natriumsulfit gefällt nach der Gleichung



$$2\,NaJO_3 + 3\,Na_2SO_3 + 2\,NaHSO_3 \rightarrow 5\,Na_2SO_4 + J_2 + H_2O.$$

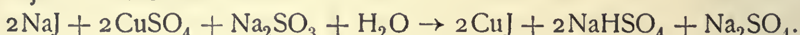
Die Fällung wird in hölzernen, mit Blei ausgekleideten Bottichen vor-

genommen. Die vom abgeschiedenen Jod abgezogene Lösung wird mit einem Gemisch von Natriumsulfit und Soda behandelt, um gelöstes Jod in Jodid überzuführen. Diese Lösung wird neuerdings zum Auslaugen von Rohnitrat verwendet, woher es rührt, daß die Mutterlauge neben Jodat auch Jodid enthält (Buchanan[90]); diese geben dann beim Ansäuern freies Jod:



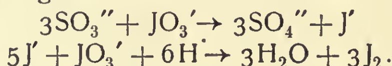
$$NaJO_3 + 5NaJ + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Na_2SO_4 + 3J_2 + 3H_2O.$$

Mitunter wird jedoch, z. B. in Peru, das Jodid mit Kupfersulfat auf Kupferjodür verarbeitet:



$$2NaJ + 2CuSO_4 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2CuJ + 2NaHSO_4 + Na_2SO_4.$$

Die modernste Art der Jodgewinnung aus den Salpetermutterlaugen besteht darin, daß man diese zur Trockne eindampft, den Rückstand mit 15 Proz. Kohle mischt, durchfeuchtet und erhitzt, bis die Masse abglimmt. Das zurückbleibende Gemenge (enthaltend NaJ, Na_2CO_3, NaCl, Na_2SO_4, $NaNO_3$) wird in Wasser gelöst und durch Sättigung mit Schwefeldioxyd die Soda in Sulfit verwandelt. Diese Lösung wird mit den rohen Salpeterlaugen versetzt, wobei das in diesen enthaltene Jodat mit dem Sulfit und der schwefligen Säure in Umsetzung tritt:



$$3SO_3'' + JO_3' \rightarrow 3SO_4'' + J'$$
$$5J' + JO_3' + 6H^{\cdot} \rightarrow 3H_2O + 3J_2.$$

Das so gewonnene Rohjod wird durch Filterpressen von der Feuchtigkeit befreit und in eisernen Retorten sublimiert, wobei es manchmal zu Explosionen kommt, vielleicht infolge Bildung von Jodstickstoff. Das so erhaltene Jod ist 99,8 proz. (W. Newton[94]).

Neben dieser Art der Jodgewinnung hat die Darstellung aus der Asche der Algen und Tange, in Schottland Kelp, in der Normandie Varek oder Varech genannt, die in Schottland und Irland sowie in Frankreich und Norwegen üblich ist, heute nur noch untergeordnete Bedeutung. Schottland bezieht hierzu das Rohmaterial aus Norwegen. Französischer Varek enthält 1,1—1,7, norwegischer 0,4—1,2, im Mittel 1 Proz. Jod. Die Tangasche wird durch Verbrennen oder Verkohlen der jodhaltigen Meerespflanzen gewonnen und bildet bläulich- oder grünlichgraue, geschmolzene, äußerst dichte und feste, zuweilen auch etwas blasig aufgetriebene Massen, die unverbrannte Kohlenteilchen einschließen und in großen Stücken versandt werden. Der Kelp wird zerschlagen und nach dem Gegenstromprinzip bis zu einem spezifischen Gewicht der Lösung von 1,18—1,20 ausgelaugt, der wässerige Auszug eingedampft und Chlorkalium, etwas Chlornatrium und Kaliumsulfat auskristallisieren gelassen. Die Mutterlauge hat dann eine Dichte von 1,33—1,38; bei Zusatz von Schwefelsäure entweichen Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, vielleicht auch etwas Chlor, und Schwefel wird abgeschieden[62]). Die bei der Herstellung des Kelp durch unvollständige Verbrennung auftretende hohe Temperatur bewirkt nicht nur eine Reduktion der schwefelsauren Salze zu Sulfiden durch die Kohle, sondern auch eine Verflüchtigung der Hälfte des gesamten Jodgehaltes. Stanford[95]) empfiehlt daher, die Gewächse zuerst an der Luft zu trocknen und in gepreßtem Zustande in Gasretorten zu veraschen. Die zurückbleibende Kohle wird ausgelaugt und liefert eine von Schwefelmetall fast freie und kaum gefärbte Mutterlauge. Paraf und Wanklyn[96]) empfahlen, den Varek mit einem Gemenge von 3 Teilen Ätznatron und 1 Teil Ätzkali auf Bleitafeln zu erhitzen, die von unten erwärmt werden; das Produkt besteht aus einem Gemenge von oxalsaurem

und essigsaurem Alkali, sowie Kaliumjodid und Kaliumbromid. Man entfernt die essigsauren Salze in bekannter Weise, führt den Rückstand in die entsprechenden Kaliumverbindungen über, zersetzt diese durch die äquivalente Menge Schwefelsäure und dampft so weit ein, bis die Oxalsäure zu kristallisieren beginnt. Die Mutterlauge enthält alles Brom und Jod in Form der Wasserstoffsäuren, aus denen man die beiden Elemente gewinnen kann. Zur Isolierung des Jods aus den Mutterlaugen kann auch hier der Weg über das Kupferjodür (Soubeiran[98]), Boirault[99])) benutzt werden. In der Fabrik von St. Helens bei Liverpool wird das Jod als Bleijodid gefällt (Th. Schmidt[97])). Die Methode von Berzelius[100]), Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure, ist heute kaum mehr von Bedeutung, ebensowenig andere Methoden[101–103]).

Eine andere Art der Darstellung benützt die Mutterlaugen, die durch Vergären der Algen erhalten werden[75, 93, 105–109]).

Die Gewinnung des Jods aus Mineralwässern[111, 112]), sowie aus gewissen Phosphoriten[113]) ist von ganz untergeordneter Bedeutung.

Die elektrolytische Darstellung des Jods haben zuerst Gladstone und Tribe[114]) durch Zerlegung von Jodiden mit Zink als Anode und Abscheidung des Jods aus dem gebildeten Zinkjodid versucht. Parker und Robinson[115]) gewinnen das Jod aus der mit Schwefelsäure und löslichen Sulfaten versetzten Lösung von Alkali-, Erdalkali- oder Metalljodiden, unter Benützung eines Diaphragmas, mit Kohle oder Platin als Anode und mit Eisen oder einem anderen Metall als Kathode. Eine von Engelhardt[116]) angegebene Methode sucht die Jodgewinnung aus Tangaschen in geeigneter Weise mit der elektrolytischen Chloraterzeugung zu verbinden.

Reindarstellung. Rohjod enthält wechselnde Mengen von Jod, und zwar 75—95 Proz., ferner Chlor und Brom als JCl und JBr, außerdem kleine Salzmengen und Wasser (das französische Jod bis zu 20 Proz. und darüber). Als Verunreinigungen kommen noch Jodwasserstoff und Jodcyan in Betracht[117]); letzteres rührt von einem Cyankaliumgehalt des zur Joddarstellung verwendeten Jodkaliums her, der wahrscheinlich seinen Ursprung in den stickstoffhaltigen organischen Verbindungen des Kelp hat. Ein von Semenoff[121]) untersuchtes Jod enthielt 28,75 Proz. JCN.

Unreines Jod wird gewöhnlich durch Sublimation gereinigt, wobei der Wassergehalt durch Zusatz von Bariumoxyd zurückgehalten werden kann. Nach Meineke[118]) lassen sich bei der Sublimation Chlor und Brom sehr schwer entfernen, obwohl JCl und JBr flüchtiger sind als reines Jod. Selbst Fraktionierung führt hier nicht zum Ziele. Erst wenn der Gehalt an anderen Halogenen auf etwa 0,5 Proz. heruntergegangen ist, wird ein festes Sublimat erhalten. Man setzt daher zur Bindung der Halogene Jodkalium bei der Rektifikation des Jods zu. Entfernung von Jodcyan ist auf diesem Wege nicht möglich, da Jod und Cyankalium auf trockenem Wege sich in Jodcyan und Jodkalium umsetzen. Dagegen gelingt die Trennung von Jodcyan (Musset[119])) durch Umschmelzen mit konzentrierter Jodkaliumlösung; da der Schmelzpunkt des Jods unter dem Siedepunkt der Jodkaliumlösung liegt, läßt sich dies glatt bewerkstelligen. Meineke[118]) modifiziert dieses Verfahren, indem er als hochsiedende Flüssigkeit Chlorcalciumlösung verwendet und nur so viel Jodkalium hinzufügt, daß die Flüssigkeit mäßig braun gefärbt ist. Zugleich wird stark angesäuert, um Überführung des Jodcyans in Cyanwasserstoff und Jod (vergl. S. 477) zu bewirken. Auf diese Weise wird alles Jodcyan entfernt. Weniger vollständig ist die Entfernung

von Chlor und Brom, doch wird der Gehalt so weit herabgedrückt, daß zu ihrer Entfernung eine einmalige Sublimation mit Jodkalium und Bariumoxyd und zur Gewinnung eines rückstandfreien Jods eine nochmalige Sublimation ohne Zusatz genügt. Nach Herzog[120]) liefert jodcyanhaltiges Jod durch Behandeln mit metallischem Eisen und Wasser eine Flüssigkeit, aus der Kaliumcarbonat alles Cyan und Eisen als Eisendoppelcyanid ausfällt, so daß das so bereitete Jodkalium cyanfrei ist, was Semenoff[121]) bestätigt. Über die analytische Untersuchung von unreinem Jod s. [582, 1069, 1070]).

Zur unmittelbaren Darstellung von reinem Jod benützen Lean und Watmougth[122]) die Unlöslichkeit des Kupferjodürs und seine Fähigkeit, beim Erhitzen in einem Strom von Luft, NO oder NO_2 Jod abzugeben. Aus einer Jodidlösung wird mit Kupfersulfat unter Einleiten von Schwefeldioxyd Kupferjodür gefällt, das durch Waschen von Kupferchlorür und Kupferbromür leicht zu trennen ist. Noch besser eignet sich zur Fällung ein Gemisch von Kupfersulfat und Eisensulfat. Das im Vakuum getrocknete Kupferjodür wird in einem trockenen Luftstrom bei 220—240° erhitzt, wobei es die Hauptmenge des Jods verliert. Der Rest geht erst bei höherer Temperatur weg. Auf diesem Wege dargestelltes Jod zeigt, bei 75° verflüchtigt, keinen Rückstand und spektroskopisch keine Spur von Kupfer.

Ein von Millon[123]) angegebenes Verfahren dürfte kaum chlorfreies Jod liefern.

Gorgeu[124]) benützt die Tatsache, daß Jodide bei Rotglut nur zum geringen Teil durch einen trockenen Luftstrom zersetzt, wohl aber bei Gegenwart von SiO_2 zerlegt werden, wobei chlor- und bromfreies Jod entsteht; man verwendet statt SiO_2 am besten Kaolin.

Nach Baubigny und Rivals[125]) werden Jodide, die mit Chloriden und Bromiden verunreinigt sind, in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat zu Jodat oxydiert, worauf nach Ansäuern Chlor und Brom verjagt werden. Unter Zerstörung des Permanganatüberschusses wird durch Erhitzen der vorher neutralisierten Lösung mit Alkalisulfid das Jodat zu Jodid reduziert. Man behandelt mit Bariumnitrat, das alle Schwefelsäure und schweflige Säure fällt, hierauf nach dem Filtrieren mit etwas Schwefeldioxyd, um alles Barium auszufällen, und filtriert nochmals. Die so erhaltene Jodidlösung ist chlorfrei und kann auf reines Jod verarbeitet werden. Statt die ganze chlor- und bromfreie Jodsäurelösung zu reduzieren, trennt man besser $^1/_6$ davon ab und vereinigt diesen Anteil mit der durch ein Alkoholäthergemisch von Permanganat befreiten und in der oben erwähnten Art zu Jodid reduzierten Lösung, wobei vollkommen reines Jod sich ausscheidet.

Darstellung von reinstem Jod. (Vgl. [128])). Die vollkommenste Methode zur Reindarstellung ist wohl die von Ladenburg[126]). Jodkalium, das noch etwas Chlorkalium enthält, wird in Jodsilber übergeführt und dieses nach dem Filtrieren und Auswaschen 24 Stunden mit konzentriertem Ammoniak geschüttelt, dann abgesaugt und vollständig ausgewaschen. Es ist dann vollständig rein und frei von AgCl, wie die Konstanz seiner sehr geringen Löslichkeit in verdünntem Ammoniak zeigt. Wenn es sich nicht um sehr große Genauigkeit handelt, so wird bloß aus der Farbe des Verdampfungsrückstandes des ammoniakalischen Waschwassers auf die Reinheit des Jodsilbers geschlossen. Man dampft in einer Glasschale bei diffusem Tageslicht ein; war das AgJ rein, so bleibt ein blaßgelber Rückstand, bei Anwesenheit von Verunreinigungen

ist dieser deutlich violett bis schwarz gefärbt. Das AgJ wird mit reinem Zink und Schwefelsäure in ZnJ_2 verwandelt, und aus diesem wird durch salpetrige Säure Jod frei gemacht. Das ausgeschiedene Jod wird dann noch ein- bis zweimal mit Wasserdampf übergetrieben und über Chlorcalcium getrocknet. Entgegen der Angabe von Stas[127]) wird über Schwefelsäure getrocknetes Jod durch diese nicht verunreinigt, ebensowenig durch Chlorcalcium. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Jods ist 116,1°, der Siedepunkt 183,05°.

Reinigung nach Stas[127]). A. Durch Überführung in KJ_3. 1 kg Jodkalium wird in Wasser gelöst und mit Jod des Handels gesättigt; zur braunen Flüssigkeit setzt man Wasser zu, bis ein bleibender Niederschlag von Jod entsteht. Man verwendet nur eine so große Wassermenge, daß nicht alles Jod fällt. Das ausgeschiedene Jod wird bis zur vollständigen Entfernung des Kaliumsalzes mit Wasser gewaschen, in Wasser verteilt und in einer tubulierten Retorte mit Wasserdampf überdestilliert, abtropfen gelassen, und über trockenem Calciumnitrat getrocknet, das wiederholt erneuert wird. Das so gut wie möglich getrocknete Jod wird dann über fein gepulvertem Baryt trocken destilliert, ein zweites Mal rektifiziert und sein Dampf in einer Retorte kondensiert.

B. Durch Überführung in Jodstickstoff. Pulverisiertes Jod wird mit reinem, möglichst konzentriertem Ammoniak so lange gerührt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Ein Teil der entstandenen Jodammoniumlösung, die Jodstickstoff suspendiert enthält, wird in einen ausgezogenen Trichter gegossen, in dem sich ein Stopfen von Jodstickstoff bildet, durch den die übrige Dekantierflüssigkeit gegossen und auf diese Weise gereinigt wird. Den im Gefäß zurückbleibenden Jodstickstoff reinigt man durch Dekantieren mit einer kalten, konzentrierten Ammoniaklösung. Die Waschflüssigkeit bleibt immer farblos, wenn konzentriertes Ammoniak verwendet wird. Ist der Jodstickstoff auf diese Weise hinreichend von Jodammonium befreit, so wird er in den Trichter gebracht und das Ammoniak soviel wie möglich abtropfen gelassen. Die Substanz wird darauf mit kaltem Wasser befeuchtet, wobei sich die schwarze Farbe in eine bräunliche verwandelt und das Waschwasser sich infolge Bildung von NH_4J_3 deutlich gelb und dann orangebraun färbt. Wird der Jodstickstoff in diesem Zustande dem freiwilligen Trocknen überlassen, so detoniert er durch bloße Berührung. Daher verteilt man ihn in einer großen Menge Wasser, worin er sich langsam freiwillig zersetzt, eine geeignete Temperaturerhöhung kann diese Zersetzung beschleunigen, ohne daß sie explosionsartig würde; mit feuchter Substanz trat, selbst beim Verreiben in einem Mörser mit Glaspistill, nie ein Unfall ein. Bei gewöhnlicher Temperatur brauchen 250 g Jodstickstoff 4 bis 6 Wochen bis zur vollkommenen Zersetzung, selbst bei Einwirkung des Lichtes, das merklich beschleunigt; um rascher zu arbeiten, verteilt man den Jodstickstoff in dem zehnfachen seines Gewichts an Wasser, das auf 50—60° (jedoch nicht höher wegen zu heftiger Reaktion) gehalten wird, wobei die Zersetzung unter Aufschäumen rasch eintritt; ist das Aufbrausen vorüber, so steigert man die Temperatur bis 100°, um die letzten Spuren Jodstickstoff zu zerstören, die sonst der Zersetzung entgehen. Es bildet sich außer kristallisiertem Jod und NH_4J_3 Ammoniumjodat. Um diese Nebenprodukte vom Jod zu trennen, wird letzteres in einem ausgezogenen Trichter mit Wasser gewaschen. Dann verteilt man es in Wasser und destilliert es damit, wäscht das destillierte Jod wieder in Wasser, läßt dieses ablaufen und trocknet wie

früher. Nach dem Trocknen wird es zweimal über reinem, gepulvertem Baryt rektifiziert und ein drittes Mal direkt in das Aufbewahrungsgefäß destilliert.

Nach Meineke[118]) wird ebenso reines Jod wie das von Stas aus einem Gemenge von KJ und KJO_3 durch Schwefelsäure erhalten nach der Gleichung:



$$5KJ + KJO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3K_2SO_4 + 3H_2O + 3J_2.$$

Man versetzt zu diesem Zwecke eine wässerige Lösung gleicher Gewichtsteile reinen Jodkaliums und reinen Kaliumjodats mit verdünnter Schwefelsäure, solange noch eine Jodausscheidung eintritt, wäscht das Jod so lange mit Wasser, bis Bariumchlorid keine Sulfatreaktion zeigt und trocknet auf einem Tonteller über Schwefelsäure. Das trockene Produkt wird mit Bariumoxyd gemengt und in einer mit Uhrglas bedeckten Schale sublimiert. Dies wird mit dem erhaltenen Jod wiederholt und schließlich wird nochmals ohne Zusatz sublimiert (vgl. Mohr[129])).

Auch Bromsäure, Chromsäure usw. lassen sich an Stelle von Jodsäure zur Abscheidung des Jods verwenden, besonders gut aber Übermangansäure. Andrews[117]) und de Coninck[130]) empfehlen zur Darstellung von sehr reinem Jod die Reaktion



$$5K_2Cr_2O_7 + 6KJ \rightarrow 8K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 3J_2.$$

Jede der beiden Substanzen muß vorsichtig für sich geschmolzen werden, um Trockenheit zu erzielen. Das gepulverte Gemisch wird in eine weite Röhre gebracht, in einem Luftstrom auf 200° erhitzt und das ausgeschiedene Jod durch Glaswolle hindurch in das Vorratsgefäß sublimiert.

Baxter[131, 1371]) destilliert für Atomgewichtsbestimmungen Jod aus Jodkaliumlösung und führt es, nach Suspension in Wasser, durch Einleiten von H_2S in HJ über (4mal); von dem durch Aufkochen der Lösung koagulierten Schwefel wird abfiltriert, die HJ-Lösung zur Entfernung von HCN mehrere Stunden gekocht und durch $KMnO_4$ Jod in Freiheit gesetzt. Das aus der Lösung destillierte Jod wird nochmals im Wasserdampfstrom übergetrieben und über Schwefelsäure getrocknet.

Aus ganz reiner Jodsäure (vgl. S. 498) erhält Baxter Jod durch langsame Dehydratation in einem reinen trockenen Luftstrom bei 220° bis 240° und darauffolgende Zersetzung bei 350° im Platinschiffchen. Das bei der Zersetzung des J_2O_5 nach den kälteren Teilen der verwendeten Quarzröhre sublimierende Jod wird durch vorsichtiges Erwärmen in die Wägeröhre übergetrieben und im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt; zur Zersetzung von etwa mitgeführtem J_2O_5 erhält das Quarzrohr eine Einschnürung, in der sich ein auf Rotglut erhitztes Platinnetz befindet. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Jods ist 114°.

Köthner und Aeuer[255]) führen Jod zur Reinigung von den übrigen Halogenen in Äthyljodid über, das unter allen Halogenäthylverbindungen den höchsten Siedepunkt besitzt und durch Fraktionieren rein erhalten werden kann.

Elementares Jod.

Festes Jod. Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur fest. Es sind zwei polymorphe Modifikationen bekannt, und zwar die nach v. Feodorow[132]) hypohexagonal-rhombische (rhombisch-bipyramidale nach Groth[133])) und die monoklin-pseudohexagonale[132]). Die erste ist die längst bekannte, die zweite wurde von v. Feodorow an Kristallen, die ihm von Kablukow zur Ver-

fügung gestellt waren, zum ersten Male beobachtet. Das Auftreten mehrerer Modifikationen war zu erwarten, da in der Richtung von der ersten zur achten Gruppe des periodischen Systems der Elemente die Zahl der polymorphen Modifikationen allgemein zunimmt. Wie die Nähe des Jods zu Se, Te, Sb und As vermuten läßt, verhalten sich diese beiden Modifikationen optisch wie Metalle; sie haben schwarze Farbe und grauen metallischen Glanz. Sie scheinen sich hauptsächlich nur durch die Kristallstruktur zu unterscheiden, da sie nebeneinander im geschlossenen Gefäße haltbar sind, also ihre Dampftension nahezu gleich ist, und ihre Erkaltungskurve zwischen $+100^0$ und 0^0 keinen Haltepunkt aufweist. Trotzdem sind sie energetisch verschieden. Der Umwandlungspunkt liegt bei $46{,}5 \pm 0{,}5^0$, und zwar ist die rhombische Form die bei höherer Temperatur beständige (Kurbatow[134])). Die Ermittelung dieses Punktes ergibt sich aus der Tatsache, daß sich Joddampf auf Glasflächen, die wärmer oder kälter als $46{,}5^0$ sind, in den entsprechend verschiedenen Kristallformen kondensiert.

Das Achsenverhältnis der rhombischen Form (zuerst untersucht von Marchand[136a]) und Joß[136b])) ist 1 : 1,515 : 2,0586 (Marignac[135])) oder 0,6644 : 1 : 1,3653 (Mitscherlich[136])).

Durch Sublimation im Sandbade bei 50^0, weniger schön beim Erstarren aus dem Schmelzfluß, werden schöne, große, tafelförmige Kristalle, einzeln oder in paralleler Verwachsung oder in flächenreicherer Kombination erhalten. Aus alkoholischer und ätherischer Lösung bekommt man nur bei rascher Verdunstung Kristallskelette. Je nach den Bildungsbedingungen zeigen die Kristalle verschiedenen Habitus. Alle Einzelheiten, Beschreibung und Abbildung der verschiedenen Formen usw. s. bei Groth[133]).

Die Jodkristalle zeigen keine deutliche Spaltbarkeit. Einige Formen besitzen einen Oberflächenschiller. Die Kristalle sind sehr weich und zerreiblich, von lamellarem Bruch; man kann sie fein pulvern. Der Geschmack ist scharf ätzend, der Geruch ähnlich wie der von Chlor, jedoch weit schwächer; die Haut wird von Jod vorübergehend dunkelbraun gefärbt. Wie Chlor zerstört es vegetabilische Farben, aber weniger intensiv als dieses (Gay-Lussac[138])).

Eine anscheinend amorphe Form des Jods wird durch Zerlegen von Jodstickstoff erhalten (s. S. 347); das so oder nach Ladenburg (vgl. S. 346) gewonnene, sehr reine Jod ist ganz schwarz; als Eigenschaft dieser Form gibt Stas[127]) an, daß sie über 200^0 siedet und bei gewöhnlicher Temperatur keine Dämpfe aussendet*), was auf einen niedrigeren Dampfdruck schließen läßt. Es legt dies die Vermutung nahe, daß man es in diesem Falle vielleicht mit einer allotropen, stabileren Modifikation des Jods zu tun habe.

Jod ist vollkommen undurchsichtig, mit Ausnahme von dünnen Schichten, wie sie durch Ausgießen von geschmolzenem Jod zwischen Spiegelglasscheiben und Aufeinanderpressen derselben erhalten werden. Solche Schichten erscheinen mit roter Farbe durchsichtig, lassen jedoch selbst bei geringer Dicke nur das äußerste Rot durch (Schultz-Sellack[139])). Der Umstand, daß elementares Jod dieselbe Farbe und den gleichen Oberflächenglanz besitzt wie die Tri- und Heptajodide, die nach Geuthers[140]) Überlegungen die

---

*) Eine gegenteilige Behauptung Dewars (S. 351 u. 364) dürfte hiermit nicht im Widerspruch sein, da Stas seine abweichenden Angaben nur auf das schwarze, aus Jodstickstoff gewonnene Jod zu beziehen scheint.

Gruppe J_6 enthalten, läßt diesen schließen, daß dem festen Jod die Molekularformel $(J_6)_n$ zukomme, was auch Michael und Conn[141]) daraus folgern, daß sich bei der Oxydation des Jods durch $HClO_4$ der Stoff HJ_7O_3 $(= HJO_3 + J_6)$ bildet. Indessen kommt diesen Schlüssen keine bindende Kraft zu; die Frage nach dem Molekularzustand des festen Jods bleibt also wohl noch offen. Durchsichtige Häutchen von Jod, die die Farben dünner Blättchen zeigen, können erhalten werden, wenn man es auf einer auf —180 bis —190° allmählich abgekühlten Glasoberfläche (Dewargefäß) sich kondensieren läßt. Das Abkühlen muß langsam erfolgen, da das niedergeschlagene Jod sonst undurchsichtig wird (Dewar[142])).

Jod ist sehr wenig hygroskopisch. Die Wasseranziehung liegt während der ersten 5 Tage innerhalb der Fehlergrenzen. Pulverförmiges Jod, während langer Zeit aufbewahrt, besitzt nur 0,1 Proz. Feuchtigkeit, blättriges gar nur 0,05 Proz.; es genügt also die Aufbewahrung in geschlossenen Gläsern ohne besondere Vorsichtsmaßregeln. Einen allenfalls vorhandenen Feuchtigkeitsgehalt kann man durch Aufbewahren neben Schwefelsäure in kurzer Zeit entfernen (Meineke[118])), schwer aber die letzten Spuren, die hartnäckig zurückgehalten werden (Stas[127])).

Schmelzpunkt 116,1° nach Ladenburg[126]), 114,15° nach Ramsay und Young[146]). (Genaueres s. S. 354.) Schmelzwärme, s. S. 355.

Jod sublimiert beim Erhitzen in offenen Gefäßen, ohne zu schmelzen, und ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Eine Übersicht über die von verschiedenen Beobachtern aufgenommenen Dampfdruckwerte gibt die folgende Tabelle:

Dampfdruck von festem Jod.

t ° C	p mm Hg	Beobachter	t ° C	p mm Hg	Beobachter
—21°	0,0030	Naumann[143]) [149])	60	5,09	N.
		Baxter u.	64,5	(6,05*))	R. u. Y.
0	0,030	Mitarb.[131])	66,3	6,25	R. u. Y.
		Wiedemann	70	8,35	W.
+10	0,06	u. Mitarb.[144])	72	8,6	A.
11	0,09	Becker[1426])	75,2	11,5	R. u. Y.
13	0,10	Arctowski[145])	80,4	15,15	R. u. Y.
15	0,131	Ba.	85	20,0	v. Richter[147])
19	0,18	N.	85	20,29	N.
20	0,25	W.	86	21,25	R. u. Y.
25	0,305	Ba.	90	27,0	W.
30	(0,60)*)	W.	90	(30)	v. R.
30	0,469	Ba.	91,8	28,95	R. u. Y.
35	0,699	Ba.	91,9	29,6	R. u. Y.
40	1,025	Ba.	96,8	37,8	R. u. Y.
41	1,4	A.	100	47,5	W.
45	1,498	Ba.	102,7	50,65	R. u. Y.
50	2,154	Ba.	105,7	59,85	R. u. Y.
50	2,35	W.	110	75	v. R.
55	3,084	Ba.	113,8	87	R. u. Y.
56	3,7	A.	114,15	90	v. R.
		Ramsay u.			
58,1	(4,9)	Young[146])			

*) Nach Baxter dürften die eingeklammerten Werte weniger zuverlässig sein, da sie, in die Clapeyron-Clausiussche Gleichung eingesetzt, für die Sublimationswärme schwankende Werte ergeben.

Die genauesten Werte dürften wohl die von Baxter und seinen Mitarbeitern sein, denen sich die von Naumann gut anschließen. Die Messungen von Wiedemann und seinen Mitarbeitern zeigen etwas höhere Werte. Die beiden erstgenannten Versuchsreihen sind nach der Durchströmungs-(Sättigungs-)methode ausgeführt, diejenigen von Ramsay und Young, Wiedemann und v. Richter durch Messung des Druckes, bei dem bei gegebener Temperatur Sublimation und Kondensation in einer Vorlage eintrat. Die Versuche nach der Durchströmungsmethode wurden unter der Annahme berechnet, daß Jod in Luft keine Auflösung erleide, was streng genommen, nicht zutrifft (s. S. 364). Arctowski bediente sich bei seinen Messungen der Methode der Sublimationsgeschwindigkeit unter Beziehung auf einen Wert von Ramsay und Young als Standardwert. Über die Dampfdruckwerte von Ramsay und Young s. auch S. 352.

Das Nernstsche Wärmetheorem[149]) liefert für den Dampfdruck des festen Jods die Gleichung:

$$\log p = -\frac{14609}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T - \frac{0{,}0143}{4{,}571} T + C.$$

Für die chemische Konstante C berechnet sich aus den Dampfdrucken $C = 3{,}9$, aus der dem Drucke $p_1 = 0{,}065$ Atm. bei $T_1 = 374^0$ entsprechenden Sublimationswärme des Jods $\lambda_1 = 13940$ $C = 4{,}04$, aus den Messungen der Dampfdrucke des Jods bei sehr tiefen Temperaturen 4,3 (Naumann[143])), aus den Dissoziationsdrucken von Platinjodür und Cäsiumtrijodid 4,4 und 4,1 (Naumann[143])), so daß rund $C = 4{,}0$ angenommen werden kann. Obige Formel schließt sich der Erfahrung bestens an.

Unter Benutzung der Wertepaare von Ramsay und Young für $58{,}1^0$ und $113{,}8^0$, bezw. 85^0 und $114{,}1^0$ lassen sich des weiteren zwei empirische Dampfdruckformeln für festes Jod aufstellen (Dewar[142])) (p in mm Hg):

$$\log p = 9{,}3635 - \frac{2872}{T} \qquad (1)$$

$$\log p = 10{,}0392 - \frac{3137}{T}, \qquad (2)$$

von denen nach den Messungen von Arctowski[145]) Gleichung (2) die brauchbarere zu sein scheint. Für niedere Temperaturen berechnen sich aus (1) viel höhere Werte, als sie durch den direkten Versuch ermittelt wurden; Dewar fand

bei t °C	mg Jod in 1 l Luft	daraus berechneter Druck	Druck ber. nach (1)
0	0,24	0,017	0,07
11	1,25	0,087	0,18
30	4,70	0,358	0,77

Über die vermutliche Ursache dieser Abweichung s. S. 364.

Nach der Regel von Ramsay und Young läßt sich das Verhältnis der Temperaturen T und T', bei denen zwei vergleichbare Substanzen gleichen Dampfdruck haben, als lineare Funktion von T darstellen. Diese Regel wurde u. a. auf die Dampfdrucke von festem Jod einerseits, von Wasser und flüssigem Brom andererseits angewandt und bestätigt (Ramsay und Young[146])).

Tsuruta[148]) hat zur Anwendung der Clapeyron-Clausiusschen Glei-

chung aus den Werten von Ramsay und Young folgende Tabelle interpoliert:

t °C	p mm Hg	$\frac{dp}{dT}$	t °C	p mm Hg	$\frac{dp}{dT}$
+ 60°	5,0	0,20	+ 90°	26,0	1,45
65	6,3	0,30	95	34,2	1,85
70	8,3	0,41	100	44,5	2,35
75	11,0	0,59	105	58,5	3,05
80	14,5	0,81	110	75,5	3,75
85	19,5	1,10			

Daraus ergibt sich für die molekulare Sublimationswärme beim Schmelzpunkt 14660 cal, aus den Dampfdruckformeln nach Dewar 14430 cal, während die genaueren Werte von Baxter 15100 cal im Mittel zwischen 7,5° und 52,5° ergeben. Naumann[143]) findet dafür 14960 cal, Nernst[149]) gibt für 101° 13940 cal an.

Die Sublimationsgeschwindigkeit des Jods (vgl. [150])) nimmt nach Arctowski[145]) mit steigendem Druck ab und ist bei 14 bis 16 mm zwölfmal so groß als bei 1 Atm.

Die mittlere spezifische Wärme des festen Jods zwischen 9° und 98° beträgt nach Regnault[152]) 0,05412.

Für die Atomwärme bei tiefen Temperaturen gibt Nernst[1327]) folgende bis 1 Proz. zuverlässige Werte:

t °	spez. Wärme	Atomwärme
+ 1,8 bis + 47,0	0,0524	6,64
— 0,5 „ — 76,4	0,0516	6,364
— 6,1 „ — 189,0	0,04669	5,92
— 75	0,0476	6,05
— 185	0,0417	5,30

Hieraus und aus neuern Versuchen[1335, 1451]) ergeben sich folgende Werte für die wahre Atomwärme:

T abs.	Atomwärme	T abs.	Atomwärme
28,3°	3,78	186°	5,92
33,5	3,97	235	6,36
36,5	4,17	298	6,64
77,0	5,38		

Bei den tiefsten Temperaturen fällt also, ganz im Sinne der Quantentheorie, die Atomwärme weit unter den Wert 6,0, der dem Dulong-Petitschen Gesetz entsprechen würde. Die Werte sind, wie Magnus[170]) gezeigt hat, durch die von ihm erweiterte Einsteinsche, noch besser aber durch die Nernst-Lindemannsche Formel[1370, 1451])

$$C_p = \frac{3}{2} R \left(\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{e^{\frac{\beta\nu}{2T}} \left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)^2} \right) + aT^{3/2}$$

wiederzugeben, in der $\beta = 4{,}86 \cdot 10^{-11}$ (die universelle Strahlungskonstante), $a = 10 \cdot 10^{-5}$, $\beta\nu = 98$, somit die ultrarote Eigenfrequenz von Jod $\nu = 2{,}0 \cdot 10^{12}$ anzusetzen ist. Letzterer Wert ergibt sich in sehr guter Übereinstimmung

($\nu = 1{,}4 \cdot 10^{12}$) aus Lindemanns Formel[1337]): $\nu = 2{,}12 \cdot 10^{11} \sqrt{\frac{T_S}{MV^{2/3}}}$, wo T_S die Schmelztemperatur, M die Masse des g-Atoms, V das Atomvolum bedeuten (vgl.[1335, 1336])).

Dichte des festen Jods.

t^0	d	Autor
— 38,85	4,8943	Dewar[154])
+ 4	4,933	Ladenburg[126])
+ 17	4,6631	Dewar

Angaben von Billet[157]) beziehen sich auf ein nicht ganz reines Jod vom Schmelzpunkt 107°:

t^0	40	60	79,6	89,8	107,0
d	4,917	4,886	4,857	4,841	4,825

Ältere Messungen bei 17° von geringer Genauigkeit s.[138, 156]).

Atomvolum bei — 38,85° . . . . 25,99 (Dewar[154])),
+ 17° . . . . 27,2 „

Der Ausdehnungskoeffizient beträgt nach Dewar zwischen — 38,85° und 17° $2510 \cdot 10^{-7}$, nach Billet $2350 \cdot 10^{-7}$.

Die mittlere Kompressibilität bei 20° für Drucke zwischen 100 und 200 Atm. $\frac{\Delta V/V}{\Delta p}$ (p in Megabar = 0,987 Atm.) ist $13 \cdot 10^{-6}$ (Richards und Stull[158])).

Die mittlere Dielektrizitätskonstante bei 23°, nach der Nernstschen Methode bestimmt, ist ungefähr 10,3 (Schlundt[159])); die DEK nach der b-Achse des rhombischen Jodkristalls ist $\varepsilon_b = 4{,}00$ (W. Schmidt[160])); der letztere Wert ergibt sich annähernd, wenn der Brechungsindex $n_{rot} \geqq 2$ gesetzt wird, wofür das S. 373 Gesagte spricht, aus der Formel $\varepsilon = n^2$ der elektromagnetischen Lichttheorie.

Daß Jod Elektrizitätsleiter ist, konstatierten zuerst Gay-Lussac[138]) und Rieso[161]). Nach Exner[162]) ist die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ in rez. Ohms:

bei + 17°	+ 110°	+ 115°
$\varkappa = 6{,}08 \cdot 10^{-8}$	$1{,}275 \cdot 10^{-4}$	$1{,}37 \cdot 10^{-4}$

Bezüglich der Leitfähigkeit des festen Jods vergl. auch S. 356.

Die spezifische magnetische Suszeptibilität des festen Jods ist nach Honda[1356]) bei Zimmertemperatur (18° C) $-0{,}348 \cdot 10^{-6}$, nach P. Curie[1354]) $-0{,}38 \cdot 10^{-6}$, im Mittel also $-0{,}36 \cdot 10^{-6}$; sehr gut stimmt damit die Angabe Pascals[1357]), $-0{,}366 \cdot 10^{-6}$, überein. Nach Pascal lassen sich die Suszeptibilitäten der drei Halogene als Vielfache desselben aliquoten Anteils (Magnetons) wie folgt ausdrücken:

J . . . . $-15 \times 0{,}2468 \cdot 10^{-7}$,
Br . . . $-16 \times 0{,}2468 \cdot 10^{-7}$,
Cl . . . $-24 \times 0{,}2468 \cdot 10^{-7}$.

Eine ältere ungenaue Bestimmung von Becquerel[1355]) ergab $-0{,}63 \cdot 10^{-6}$. Die Verbindungen des Jods sind weniger diamagnetisch, als das Gesetz der Additivität verlangt (Pascal).

Optisches Verhalten. Wie schon erwähnt, besitzt festes Jod metallischen Glanz, d. h. es verhält sich gegen elektrische Wellen hoher Frequenz wie ein Metall (Lewis und Wheeler[163]). Jod ist dichroitisch. Die Kristalle der monoklinen Modifikation (erhalten durch rasches Verdampfen der ätherischen Lösung in farnkrautähnlichen Formen) sind durchsichtig und polarisieren das Licht, so daß sie je nach Stellung der Polarisationsebene blaßbraun oder schwarz erscheinen (Jörgensen[164]). Nach Conroy[165]) sind die durch ungleiche Absorption erzeugten dichroitischen Farben dunkelrot und bräunlichgelb.

Über das Absorptionsvermögen des festen Jods vergl. S. 357. Die Periode der Eigenschwingung des festen Jods ist $\lambda_e = 445\ \mu\mu$; in guter Übereinstimmung hiermit steht der nach der Formel $\lambda_e = 37{,}3\ \sqrt{\text{Atomgew.}}$ gefundene Wert 420[166, 167, 168]).

Wie alle Halogene ist Jod für Röntgenstrahlen sehr undurchlässig, verhält sich also auch in dieser Hinsicht wie ein Metall (Sehrwald[169])). Über die von Jod bei Bestrahlung mit X-Strahlen emittierten zwei verschiedenen Fluoreszenz-X-Strahlentypen vgl. [1436]).

Flüssiges Jod ist schwarz, in sehr dünner Schicht braun. Jod schmilzt, im leeren Raum erhitzt, unter seinem eigenen Dampfdruck nach Ladenburg[126]) bei 116,1 ^{0}, nach Ramsay und Young[146]) bei 114,15 ^{0}; der Dampfdruck beträgt dabei 89,8 mm (Ramsay und Young), 90 mm (v. Richter[147])) (Tripelpunkt des Einstoffsystems Jod). Erhitzt man Jod in einem Gefäß, dessen Teile nicht sämtlich bis zur Schmelztemperatur erhitzt sind, so sublimiert es in die kühleren Teile, der Joddruck im Gasraum bleibt infolgedessen unterhalb des Druckes im Tripelpunkt, und es verdampft fortgesetzt neues Jod, ohne zu schmelzen, wenn lokale Überhitzungen ausgeschlossen sind.

Ladenburg führt die Differenz zwischen der von ihm und der von Ramsay und Young gefundenen Schmelztemperatur auf eine unvollkommene Reinigung des Jods der letzteren Autoren zurück. Es läßt dies, falls der Grund für den höheren Wert Ladenburgs nicht in einer Schmelzverzögerung der ganz reinen Substanz oder in einer dem Schmelzen vorausgehenden Umwandlung in eine allotrope Form (s. S. 349) liegt, schließen, daß auch die Dampfdruckwerte von Ramsay und Young etwas zu tief liegen. Ladenburg macht aber noch die weitere Angabe, daß Jod bei 113,7 ^{0} schmilzt und erstarrt, wenn man es in weiten Röhren erhitzt und das Thermometer ganz von schmelzendem Jod umgeben ist. Danach wird man doch wohl mit einem nahe bei 114 ^{0} liegenden Schmelzpunkt zu rechnen haben. Stas[127]) gibt 113—115 ^{0}, Baxter[131, 1371]) 114 ^{0}, Lean und Watmought[122]) 112,5—114 ^{0} an.

Dampfdruck von flüssigem Jod.

t ^{0} C	p mm Hg	Beobachter	t ^{0} C	p mm Hg	Beobachter
114,1 ^{0}	89,8	Ramsay u. Young[145])	166,6 ^{0}	475,0	Ramsay u. Young
114,9	93,55	"	169,4	505	"
117,8	103,0	"	171,7	535,6	"
120,0	116,5	Wiedemann[144])	174,5	575,3	"
120,4	113,4	Ramsay u. Young	177,6	630,3	"
123,15	124,5	"	177,7	633,9	"
125,5	135,8	"	180,0	687,2	Wiedemann
127,1	142,9	"	180,75	680,5	Ramsay u. Young
137,0	199,88	Naumann[143])	184,35	760 Siedep.	"
150,0	307,0	Wiedemann	185,4	764,2	"

Für den Siedepunkt liegen folgende Angaben vor: 183,05° (Ladenburg[126]), 183,5° Gorbenko[181]), 184,35° (Ramsay und Young[146])); ältere Angaben: 175 bis 180° (Gay-Lussac[138])), 175° (Regnault[152])). Der Wert von Ramsay und Young zeigt gegenüber dem Ladenburgschen die durch die mögliche Verunreinigung (vgl. vorige Seite) bedingte Siedepunktserhöhung. Die Angabe von Stas[127]), der Siedepunkt liege über 200°, kann wohl nur auf einem Irrtum beruhen; allerdings ist (vgl. S. 349) mit der Möglichkeit einer allotropen Modifikation zu rechnen.

Dewar stellt die von Ramsay und Young beobachteten Drucke nach der Formel dar (p in mm):

$$\log p = 7{,}924 - \frac{2316}{T} .$$

Der Vergleich zwischen gleichen Dampfdrucken entsprechenden absoluten Temperaturen von flüssigem Jod einerseits, von Wasser sowie von Brom andererseits ergibt sich in Übereinstimmung mit der Ramsay-Youngschen Regel (vergl. S. 351).

Folgende Tabelle enthält die durch graphische Interpolation der Ramsay-Youngschen Werte gefundenen Zahlen für dp/dT nach Tsuruta[148]):

t °C	p mm Hg	$\frac{dp}{dT}$	t °C	p mm Hg	$\frac{dp}{dT}$
115°	93	3,57	150°	292	8,57
120	111	4,03	155	336,5	9,70
125	133	4,56	160	388	10,92
130	157,5	5,19	165	446,5	12,37
135	185	5,90	170	512	13,85
140	216,5	6,66	175	587,5	15,53
145	252	7,58	180	668	17,40

Hieraus und aus den entsprechenden Zahlen für festes Jod (S. 352) ergibt sich für den Tripelpunkt (+ 114,15° C):

	fest	flüssig
p	90	90 mm Hg
dp/dT	4,5	3,5

Nach der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung ergeben sich daraus ferner unter der Annahme, daß der gesättigte Dampf nur J_2-Molekeln enthält, folgende Werte der Verdampfungswärme r für 1 g flüssiges Jod (einschließlich der zur äußeren Arbeitsleistung verbrauchten Wärme):

t°	r cal	t°	r cal	t°	r cal	t°	r cal
115°	44,8	135°	41,2	155°	41,0	175°	41,2
120	43,5	140	40,7	160	40,9	180	41,5
125	42,1	145	40,8	165	41,2	185 (als Sdp. angenommen)	41,6
130	41,5	150	40,8	170	41,2		

Daraus berechnet sich die molare Verdampfungswärme beim Siedepunkte zu 10570 cal (Tsuruta) oder 10650 cal (Dewar), was der Troutonschen Regel annähernd entspricht. Der Wert von Favre und Silbermann[185]), 6000 cal, ist, wie schon Berthelot[186]) bemerkt, falsch.

Die Schmelzwärme beim Tripelpunkt berechnet sich thermodynamisch zu 12,92 cal für 1 g oder 3290 cal für 1 Mol J_2, während hierfür aus der

Differenz zwischen Sublimations- und Verdampfungswärme nach Dewar (vgl. S. 352 u. S. 355) 14,87 cal für 1 g oder 3780 cal für 1 Mol J_2 folgt; letzterer Wert dürfte genauer sein, da die aus ihm berechnete kryoskopische Konstante mit der experimentell ermittelten gut übereinstimmt (vgl. S. 391). Ältere thermochemische Messungen[185, 186]) erscheinen dadurch überholt.

Die Volumänderung beim Schmelzen beträgt nach Töpler[182]) 0,0434 ccm für 1 g Jod, woraus für die Schmelzkurve $dp/dT = 31,78$ Atm./Grad folgt, d. h. einer Steigerung des äußeren Druckes um 1 Atm. entspricht eine Steigerung des Schmelzpunktes um 0,0314°.

Die spezifische Wärme zwischen 114 und 185° ist 0,0630, die Atomwärme somit 8,01; man erhält diese Werte aus dem Kreisprozeß: Schmelzung bei 114°, Erwärmung auf 185°, Verdampfung daselbst, Abkühlung des Dampfes auf 114° und direkte Kondensation zu festem Jod.

Der Wert 0,1082 von Favre und Silbermann ist zu hoch.

Die kritische Temperatur des Jods ist nicht genau bekannt, liegt aber jedenfalls über 400° C (Nadejdin[184])).

Der Ausdehnungskoeffizient des flüssigen Jods beträgt 0,000856 (Billet[157])).

Dichte: bei	107°*)	124,3°	133,5°	151,0°	170,0°
	4,004	3,944	3,918	3,866	3,796 (Billet)
Dichte: bei	184,35°				
	3,706 (Drugmans und Ramsay[193])).				

Hieraus ergibt sich[188]) das spezifische Volumen beim Siedepunkt zu 0,2698, das Molekularvolumen (J_2) $V_\sigma = 68,46$.

Nach der von Walden[187]) gegebenen Beziehung

$$K = \frac{424\, T_\sigma}{V_\sigma},$$

wo T_σ die (abs.) Siedetemperatur, K der Binnendruck ist, berechnet sich somit letzterer für flüssiges Jod zu

$$K = 2830 \text{ Atm.}$$

Innere Reibung nach Beck[189]): 2,252 beim Schmelzpunkt (115,0°), bezogen auf Benzol von 5°.

Die spezifische Leitfähigkeit wiederholt in Quarzröhren sublimierten, reinsten Jods wurde von Lewis und Wheeler[163]) in mehrfachen Versuchen niemals kleiner als $3 \cdot 10^{-5}$ rezipr. Ohm bei 120—160° C gefunden; überraschenderweise nahm die Leitfähigkeit ab, sobald das Jod einige Zeit im Thermostaten gestanden hatte, ohne daß eine Erklärung hierfür zurzeit vorliegt. Auch die Entscheidung über die Natur dieser mit größter Wahrscheinlichkeit vorhandenen Eigenleitfähigkeit flüssigen Jods muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. v. Hasslinger[120]) beobachtete übrigens schon an festem Jod von 20° C eine geringe, aber doch merkliche Leitfähigkeit, die beim Schmelzpunkt einen sprunghaften Anstieg zeigt. Flüssiges Jod ist ein dissoziierendes Medium (vergl. S. 392), dem, wie allen derartigen Lösungsmitteln, eine wenn auch geringe Eigendissoziation, jedenfalls nach $J_2 \rightleftarrows J^{\cdot} + J'$, zukommen muß. Doch zeigt es nicht die geringste Andeutung eines Polarisationsstromes, und die beobachteten Sekundärströme dürften thermoelektrischer Natur sein. Nach v. Hasslinger wäre sonach die Leitfähigkeit des Jods eine elek-

*) Unreines Jod; vgl. S. 353.

trolytische und nur scheinbar eine metallische. Nach älteren Angaben Exners[162]) beträgt die Leitfähigkeit:

bei 120°	143,0°	166°
$1{,}46 \cdot 10^{-4}$	$1{,}83 \cdot 10^{-4}$	$2{,}24 \cdot 10^{-4}$ reziproke Ohm.

Auch nach Inglis[191]) ist Jod in geschmolzenem Zustande ein Leiter, Solly[288]) behauptet indes von vollkommen reinem Jod das Gegenteil.

Optisches Verhalten. Nach Kayser[192]) absorbiert festes und flüssiges Jod das ganze ultraviolette und sichtbare Spektrum, wird aber zwischen 0,7 und 1 μ für die langen Wellen durchlässig, mit Ausnahme eines schmalen Streifens bei 7,4 μ.

Joddampf. Jod bildet einen violetten Dampf (optisches Verhalten s. w. u.). Er kondensiert sich leichter auf kantigen Körpern und Vorsprüngen als auf glatten Flächen und läßt daher die tiefen Stellen (z. B. eines Abdruckes) frei[194]).

Die spezifische Wärme des Joddampfes zwischen 250 und 377° beträgt nach Strecker[224]) $c_p = 0{,}0349$ oder 0,0336, je nachdem man für die Dichte des Jods den von Strecker gefundenen Wert 8,716 oder den theoretischen 8,758 benutzt. Die mittlere Molarwärme C_p für J_2 zwischen diesen Temperaturen ist also etwa 8,7. Ebenso wie bei den übrigen Halogenen ist die Molarwärme des Jods also höher als bei den schwer dissoziierbaren zweiatomigen Gasen N_2, O_2, H_2, HCl usw., nach Nernst[1370]) im Sinne der Quantentheorie ein Zeichen dafür, daß in der leichter dissoziierbaren Jodmolekel schon vor der Dissoziation die beiden Atome so weit gelockert sind, daß sie Schwingungsenergie in merklichem Betrage aufnehmen können.

In ihrer Temperaturabhängigkeit kann die Molarwärme bei konstantem Druck, in Anlehnung an Le Chatelier, wenigstens annähernd durch die Temperaturformel dargestellt werden:

$$C_p = 6{,}5 + 0{,}0038\,T$$

(Starck und Bodenstein[1329]); vgl. auch [1504])).

Die theoretische Dampfdichte des Jods gemäß der Molekularformel J_2

beträgt $\Delta = 126{,}92$ bezogen auf Sauerstoff = 16
oder 8,758 „ „ Luft = 1.

Die gefundenen Werte weichen bis zu Temperaturen von einigen hundert Grad Celsius nur wenig von den theoretischen ab; bei noch höheren Temperaturen aber wird die Dichte kleiner. Zu diesem Gegenstande liegt ein sehr umfangreiches Versuchsmaterial vor, das — um zunächst die ältere Literatur zu nennen — in den Arbeiten von V. Meyer[195]), Crafts und Meier[196]), St. Claire-Deville und Troost[197]), Krause (und V. Meyer)[198]), Troost[199, 200]), H. Biltz[201]), Perman[202]), Dewar und Scott[203, 204]) (vergl. auch das Referat[1178])) enthalten ist. Die hauptsächlichsten Ergebnisse sind in der Zusammenstellung S. 358 vereinigt.

Trotz einer Reihe von Unstimmigkeiten, die zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Autoren im einzelnen bestehen, ergibt sich doch mit großer Deutlichkeit aus der Tabelle das allgemeine Resultat, daß die Dichte bei etwa 600° abzunehmen beginnt und schließlich bei den höchsten Temperaturen nur noch die Hälfte der normalen beträgt. Hieraus folgt mit Sicherheit, daß die zweiatomigen Molekeln des Jods mit steigender Temperatur eine Dissoziation in einfache Atome erleiden:



$$J_2 \rightleftarrows 2J.$$

Ältere Messungen der Dampfdichte von Jod bei verschiedenen Temperaturen und Drucken.

Beobachter	t° C	Druck mm Hg	Dampfdichte (bezogen auf Luft)	Methode
Perman[202])	+ 131,4	39,5	entspr. d. Molekulargew. 2 × 140,0	Dumas
"	131,4	129,8	" 2 × 126,7	"
"	131,4	760,0	" 2 × 126,3	Kundt
"	131,4	760,0	" 2 × 129,7	"
"	131,4	760,0	" 2 × 124,7	"
V. Meyer[195])	253	um 760	8,89; 8,83	V. Meyer
Troost[200])	440	768,0	8,70	Dumas
"	440	67,2	8,20	"
"	440	48,6	7,75	"
"	440	48,57	7,76	"
"	440	34,52	7,35	"
A. Krause u. V. Meyer[198])	445	vermind. Druck	8,86; 8,89	V. Meyer
Crafts u. F. Meier[196])	445	727,7	8,70; 8,78; 8,75	"
V. Meyer	450	um 760	8,84; 8,85	"
H. Biltz[201])	518	743,5	8,78; 8,733 im Mittel	Dumas
"	518	740,0	(9,165)	"
V. Meyer	586	um 760	8,73; 8,71	V. Meyer
H. Biltz	606	749,0	8,807; 8,986	"
Troost	665	753,2	8,57; 8,53	Dumas
Crafts u. F. Meier	677, 682	727,7	8,06; 8,58	V. Meyer
Bineau[206])	684	760,0	8,65	Dumas
Dumas[207])	684	760,0	8,716	"
Crafts u. F. Meier	757, 770	727,7	8,05; 8,28	V. Meyer
" " "	831	727,7	8,04	"
V. Meyer	842	760,0	6,68; 6,80	"
Deville u. Troost[197])	860	771,0	8,71	Dumas
Crafts u. F. Meier	860	727,7	8,07	V. Meyer
" " "	878	727,7	8,011	"
" " "	940	727,7	7,65	"
V. Meyer	1027	um 760	5,75; 5,74	"
Crafts u. F. Meier	1030, 1039	727,7	6,83; 7,18	"
" " "	1040	727,7	7,01	"
Troost	1040	761,0	8,72	Dumas
V. Meyer[208])	1050—1100	um 760	5,87 im Mittel	V. Meyer
Troost	1235, 1241, 1250	753,0, 754,0, 757,0	5,82; 5,71; 5,65	Dumas
Crafts[210])	bei höherer Temperatur	727,7	6,01; 5,93	V. Meyer
Crafts u. F. Meier	1390	727,7	5,23; 5,30	"
" " "	1468	727,7	5,07	"
V. Meyer[209])	bei erhebl. höherer Temp.	um 760	4,53; 4,55; 4,57	"
"	1570	um 760	5,67; 5,60; 5,71; 5,81	"
H. Biltz u. V. Meyer[211])	etwa 1700; Weißglut	um 760	entsprechend $^1/_2$ J_2	"

In quantitativer Hinsicht finden sich jedoch in der Tabelle bedeutende Widersprüche. Von einer eingehenden kritischen Besprechung der einzelnen Zahlen soll im folgenden abgesehen werden, da eine neuere, sehr genaue Bestimmung der Dissoziationsverhältnisse im Joddampf von Starck und Bodenstein[1329]) vorliegt, durch die die älteren Messungen weit überholt werden. Es möge daher genügen, kurz auf die Fehlerquellen dieser letzteren hinzuweisen. Die Temperaturbestimmungen waren sicher zum Teil fehlerhaft, so bei den Versuchen von V. Meyer, worauf bereits Crafts und Meier[205, 212]) hingewiesen haben. Vor allem aber haftet allen nach dem V. Meyerschen Verdrängungsverfahren angestellten Dichtebestimmungen im Gebiete partieller Dissoziation ein gemeinsamer prinzipieller Fehler an. Bei dieser Methode vermischt sich das Jod nach dem Verdampfen in der Birne mit mehr oder weniger Luft, sein Partialdruck wird also einen nicht genau angebbaren Wert annehmen. Nun muß aber, wie leicht ersichtlich, die Dissoziation im Gleichgewichtssysteme $J_2 \rightleftarrows 2J$ beim Verdünnen mit einem indifferenten Gase zunehmen. Somit werden die beobachteten Dichten um so kleiner ausfallen, je mehr Luft in die Joddampfschicht eingedrungen ist. Die Messungen nach dem Dumasschen Verfahren führten jedenfalls bei den über 1040° liegenden Temperaturen durch Erweichen der benutzten Porzellanbirnen zu unrichtigen Ergebnissen. Auch die Messungen von Troost bei 440° nach diesem Verfahren, durch die ein Einfluß des Druckes auf die Dichte erwiesen werden sollte, sind unrichtig. Bei 440° existieren praktisch nur J_2-Molekeln, Verminderung des Druckes kann somit noch keinen merklichen Einfluß haben, wie dies auch die Messungen von Krause und V. Meyer bestätigten.

Ein klares, quantitatives Bild des Dissoziationsvorganges bei Wechsel von Temperatur und Druck lieferte erst eine neuere Untersuchung von Starck und Bodenstein[1329]) nach einem Verfahren, das die Fehlerquellen der älteren ausschloß. Eine etwa 250 ccm fassende Quarzbirne von genau bestimmtem Volumen wurde mit einer geeigneten Menge Jod beschickt, evakuiert und zugeschmolzen. Durch Erhitzen im elektrischen Ofen wurde das Jod verdampft. An das eine Ende der Quarzbirne schloß sich, kapillar verbunden, ein Quarzglasmanometer nach Bodenstein und Katayama[1330]) an. Mit Hilfe dieser sehr empfindlichen Meßvorrichtung wurden die Drucke in der Birne bei verschiedenen Temperaturen bis auf 0,1 mm genau bestimmt. Nach dem

Volumen der Birne bei 18° = 249,6 ccm. Beschickt mit 1,958 Millimolen Jod (J_2).

Temp. °C	Volumen ccm	Druck mm Hg	Millimole gefunden	Millimole theoretisch ¹)	Millimole J	Millimole J_2
800°	249,8	558,0	2,083	1,950	0,266	1,817
900	249,8	641,4	2,191	1,949	0,484	1,707
1000	249,9	748,0	2,355	1,948	0,814	1,541
1100	250,0	876,3	2,559	1,946	1,226	1,333
1200	250,0	1019,2	2,775	1,944	1,662	1,113
1100	250,0	876,0	2,557	1,946	1,222	1,335
1000	249,9	746,7	2,351	1,948	0,806	1,545
900	249,8	640,5	2,188	1,949	0,478	1,710
800	249,8	557,7	2,082	1,950	0,264	1,818
515	249,7	386,2	1,960	1,954	—	—

1) Mit Temperatur und Druck etwas veränderlich wegen des schädlichen Raumes im Manometer und in der Kapillare, die nicht miterhitzt wurden.

Erkalten wurde die Birne über luftfreier Jodkaliumlösung geöffnet und die enthaltene Jodmenge durch Titration bestimmt. Aus Volumen und Druck ergibt sich die Anzahl der im Gasraum enthaltenen Mole Gas. Durch Vergleich mit der für vollständige Dissoziation zu J-Atomen berechneten Mol-Zahl folgt in bekannter Weise die Anzahl der J_2- und J-Molekeln. Um einen Überblick über die Verteilung des Gesamtjods auf die beiden Molekelarten bei verschiedenen Temperaturen zu geben, ist in vorstehender Tabelle eine Versuchsreihe der Verfasser auszugsweise angeführt.

In ähnlicher Weise wurden noch drei weitere Versuchsreihen mit verschiedenen Jodmengen ausgeführt. Für jede Temperatur wurde somit das Dissoziationsgleichgewicht bei mehreren Werten des Gesamtdruckes bestimmt. Nach dem Massenwirkungsgesetz muß sich bei kleineren Drucken und Konzentrationen das Gleichgewicht zugunsten der Molekelart J verschieben, und zwar so, daß das Konzentrationsverhältnis

$$K = \frac{[J]^2}{[J_2]}$$

für jede Temperatur konstant bleibt. Dies trifft in der Tat zu. Bei 1000° z. B. wurden folgende Werte gefunden (die Konzentrationen in Mol/l gerechnet):

Versuchsreihe	1	2	3	4
$K \cdot 10^3$	1,48	1,57	1,72	1,56
	1,50	1,57	1,68	1,56.

Im Mittel ergaben sich

bei	800	900	1000	1100	1200 ° C
$K \cdot 10^3 =$	0,129	0,492	1,58	4,36	10,2
$K' \cdot 10^2 =$	1,14	4,74	16,5	49,2	123
$p_J =$	0,101	0,195	0,331	0,498	0,65 Atm.,

sofern man an Stelle der Konzentrationen mit Partialdrucken rechnet und

$$K' = \frac{p_J^2}{p_{J_2}} \quad \text{(p in Atmosphären ausgedrückt)}$$

setzt; p_J sind die aus K' berechneten Partialdrucke von J_1 für 1 Atm. Totaldruck. Die Dissoziation steigt also beim konstanten Totaldruck von 1 Atm. im untersuchten Temperaturintervall von 10 bis auf 65 Proz. und wird, wie man durch Extrapolation schließen kann, in der Nähe von 3000° praktisch vollständig. Diese Folgerung wurde von Bjerrum[1499]) durch Explosionsversuche bestätigt.

Der Temperaturverlauf der Gleichgewichtskonstante läßt sich, wie Starck und Bodenstein zeigten, nach dem Nernstschen Wärmetheorem darstellen (vgl. auch Brill[221])). Dieses liefert für den vorliegenden Fall die Gleichung:

$$\log K' = -\frac{Q_0}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T + \frac{\beta}{4{,}571} T + 2C_J - C_{J_2}.$$

Es bedeutet Q_0 die Wärmetönung der Reaktion $2J \rightarrow J_2$ unter konstantem Druck beim absoluten Nullpunkt, 2β die Differenz der Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärmen von 2J und J_2, C_J und C_{J_2} die chemischen Konstanten der beiden Molekelarten.

Q berechnen Starck und Bodenstein aus dem Temperaturgange von K' für die mittlere Temperatur T = 1273 im Mittel zu 36860 cal.

Die Atomwärme von J ist, als die eines einatomigen Gases, unabhängig von der Temperatur

$$C_{pJ} = 5\,;$$

für J_2 gilt annähernd

$$C_{pJ_2} = 6{,}5 + 0{,}0038\,T\,.$$

Somit wird $\beta = -0{,}0019$ und

$$Q_0 = Q - \int_0^T (2\,C_{pJ} - C_{pJ_2})\,dT = 35480 \text{ cal.}$$

Die chemische Konstante für J_2 ist nach Nernst[1331]) und Naumann etwa 4,0 zu setzen (vgl. S. 351).

Die Nernstsche Gleichung lautet nach Einsetzung dieser Zahlenwerte:

$$\log K' = -\frac{7762}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}000416\,T + 2\,C - 4{,}0\,.$$

Setzt man

$$C_J = 2{,}2\,,$$

so berechnen sich Werte für K', die mit den gefundenen vorzüglich übereinstimmen.

Es ist dies die erste Bestimmung der chemischen Konstante eines einatomigen Stoffes. Die Konstante des atomaren Jods, 2,2, gehört zu den kleinsten bisher beobachteten, sie kommt der Konstante des Wasserstoffes, 1,6, am nächsten.

Die aus den obigen Gleichgewichtsversuchen hergeleitete Wärmetönung der J_2-Dissoziation wurde neuerdings durch Explosionsversuche von Bjerrum[1499]) aufs beste bestätigt. Bjerrum fand für die Wärmetönung bei 0° C und konstantem Volumen 35700 cal, während man nach der obigen Formel für die gleiche Größe 35750 cal zu erwarten hat. Auch der für die Atomwärme des einatomigen J benutzte Wert findet durch die Versuche Bjerrums volle Bestätigung, indem sich experimentell bis über 3000° für C_{vJ} konstant $3{,}1 \pm 0{,}3$ (entsprechend 5,1 für C_{pJ}) ergab. In diesem Befunde liegt eine wichtige Bestätigung der Forderungen der klassischen kinetischen Gastheorie unter extremen Verhältnissen.

Die Thermodynamik der Joddampfdissoziation ist zuerst von Boltzmann[218]) und Planck[219]) behandelt worden. Da die Messungen, die ihnen für ihre Berechnung zur Verfügung standen, ungenau waren, erhielten sie wesentlich andere Werte für Q (rund 29000 cal).

E. Thiele[222]) hat untersucht, ob bei Gegenwart anderer Gasmolekeln die Dissoziation bei niederer Temperatur eintritt, um zu ermitteln, ob vielleicht die violette Farbe der Lösung von Jod in gewissen Lösungsmitteln von der Dissoziation der Jodmolekeln herrühre. Die Dampfdichte des Jods, dem Chloroformdämpfe, Wasserstoff oder Stickstoff beigemischt waren, ergab sich jedoch als vollkommen normal. Die Abweichung bei Äther ist auf eine chemische Reaktion zurückzuführen.

Perman[202]) hat den Einfluß des durch Joddämpfe hindurch schlagenden Induktionsfunkens auf die Dampfdichte nach der Kundtschen Methode der Schallgeschwindigkeit bei 223,5° untersucht und aus der Unveränderlichkeit der Distanz der Schwingungsknoten mit Sicherheit auf die Abwesenheit einer bleibenden Dissoziation geschlossen. Doch hält er eine momentane Dissoziation in der Nähe der Enden der Entladungsröhre für sehr wahrscheinlich.

Übereinstimmend hiermit geben auch Smits und Aten[171]) an, daß Joddampf unter dem Einfluß der stillen Entladung eine kleine Druckverminderung durch Kondensation von Jodmolekeln an Elektronen und niemals eine Druckvermehrung zeigt. Dadurch sind die Messungen von J. J. Thomson[223]) widerlegt, der bei 200—230° unter dem Einfluß der Entladung eine Dissoziation gefunden zu haben glaubte, die den Wert der thermischen Dissoziation bei 1570° erreichen würde; nach ihm soll die Farbe des so dissoziierten Jods ein wenig lichter und nicht ganz gleichmäßig sein; im Absorptionsspektrum konnte er jedoch keinen Unterschied gegen das nicht der Entladung ausgesetzte Jod finden. Über die Beobachtung von Smith[12]), der unter dem Einfluß der elektrischen Entladung eine Umwandlung von Jod in Wasserstoff bemerkt haben wollte, und die Widerlegung von Luedeking[13]) vgl. S. 340.

Nach Matthies[227]) ist das Verhalten verdünnten Joddampfes gegenüber der elektrischen Entladung vollkommen dem typischen der übrigen Halogene gleich (Glimmentladung). Eine leuchtende Anodenschicht, die positive Lichtsäule, der Faradaysche dunkle Raum, das negative Glimmlicht, der dunkle Hittorfsche Kathodenraum und gelegentlich die schwachleuchtende Kathodenschicht sind deutlich sichtbar. Schichtung tritt verhältnismäßig selten auf. Bei tiefen Drucken zeigen Joddämpfe eine prachtvolle Kathodolumineszenz, die mit der von Lommel nachgewiesenen Fluoreszenz identisch zu sein scheint (vergl. f. S.). Das Kathodengefälle wurde im Mittel zu 377 Volt gefunden, in guter Übereinstimmung mit dem Befunde von Bode[228]) (380—430 Volt). Trägt man die Kathodengefälle in den Halogenen graphisch als Funktion der Molekulargewichte auf, so liegen die Punkte auf einer Geraden, die in der Richtung Cl → J ansteigt. Die anomal hohen Potentialgradienten, besonders an der Anode, dürften nach Reichenheim[173]) durch eine Absorptionsfähigkeit des Joddampfes, wie der Halogendämpfe überhaupt, für negative Elektronen unter Bildung negativer Gasionen zu erklären sein, die zu einer Verarmung an Elektronen führt.

Über Kanalstrahlen in Joddampf vgl. W. Wien[1344]), über adiabatische Kondensation und Kondensationskerne vgl. [1345, 1426]).

Optisches Verhalten des Joddampfes. Jod zeigt, scheinbar nur im sichtbaren Teile des Spektrums[235]), bei niederer Temperatur eine charakteristische selektive Absorption (W. H. Müller[229]), Daniell[230]), Morghen[235])) und zwar je nach der Dichte und der Dicke der Schicht kontinuierliche oder Bandenabsorption. Die von Brewster[231]) entdeckte Bande der stärksten Absorption im mittleren Spektrum liegt nach Konen[232]) zwischen 480 und 500 $\mu\mu$ und verbreitert sich mit zunehmender Dicke der Schicht schneller nach Rot als nach Violett, so daß schließlich nur violettes Licht hindurchgeht. Wenn die Absorption schon in eine kontinuierliche übergegangen ist, bleibt nur noch der violette Teil des Spektrums unverändert, wovon die violette Farbe des Joddampfes herrührt (Thalén[233])). Daraus erklärt sich auch der von Stas beobachtete Dichroismus des Joddampfes von geringer Dichte (bei Verdünnung mit anderen Gasen), der in dünner Schicht violett (subjektiv aus blau + rot), in dicker Schicht blau aussieht (Andrews[234])). (Vgl. auch [1452]).)

Bei Temperaturerhöhung verstärkt sich die scheinbare Auflösung der Banden, dann läßt die Absorption nach und ein neues, nach dem äußersten Violett gelegenes kontinuierliches Absorptionsspektrum tritt auf, das vielleicht dem atomaren J (wie das erste dem J_2) zugeschrieben werden kann. Denselben Schluß zieht Ebert[238]). Genaue Messungen des Absorptionsspektrums rühren

von Thalén[233]), vor allem aber von Hasselberg[237]) und Konen[232]) her. Im übrigen vergleiche[236, 240, 233, 202, 241, 242, 1351]). Über das Verschwinden des Absorptionslinienspektrums durch Zumischung von CS_2-Dämpfen siehe f. S.

Emittierender Joddampf besitzt kein in bemerkenswerter Weise verändertes Absorptionsspektrum. Joddampf emittiert schon bei relativ sehr niedriger Temperatur ein gelbliches Licht (Smithells[1185])). Eingehende Messungen über die Emissionsspektren (Glüh-, Flammen- und Funkenspektren) des Joddampfes hat Konen[232]) ausgeführt. Über die gemeinsamen Merkmale der Emissionsspektren der drei Halogene vgl. Plücker[244]).

Bezüglich der Erzeugung des Fluoreszenzspektrums vgl. ebenfalls Konen. Wenn Joddampf in einem mäßig hohen Vakuum mit Hilfe einer großen Sammellinse im Zentrum beleuchtet wird, wobei eine Erhitzung des Gefäßes nicht nötig ist, so tritt der Konus des Fluoreszenzlichtes mit grünlichgelber Farbe und beträchtlicher Intensität auf (Wood[251, 1347])); violettes und ultraviolettes Licht bringt keine Fluoreszenz hervor, und wird auch nicht merklich absorbiert (Lommel[256])). Die Farbe des Fluoreszenzlichtes ändert sich nicht wesentlich, wenn die Wellenlänge der primären Strahlung geändert wird (bläulichgrün, wenn mit blauem Licht bestrahlt, gelblichgrün durch grün, orange durch gelb.) Am hellsten ist das Fluoreszenzspektrum im Orange[256]). Über die Schwächung der Fluoreszenz durch indifferente Gase vgl.[1348, 1349, 1427]). Über das Verschwinden des Fluoreszenzspektrums durch Zumischung von Luft siehe f. S.

Das magnetische Rotationsspektrum (Wood[251])) läßt sich beobachten, wenn weißes polarisiertes Licht zwischen zwei Nicols durch magnetisierten Joddampf hindurchgeht. Das so erhaltene Licht ist intensiv smaragdgrün und in der Farbe sehr verschieden vom Fluoreszenzlicht. Das magnetische Rotationsspektrum scheint in gewisser Beziehung ein Komplement zum Absorptionsspektrum zu sein, indem die breiten Linien des ersteren mit den dunklen Linien des letzteren zusammenfallen.

Brechung. Joddampf zeigt nach Léroux[257]), wie alle Dämpfe mit selektiver Absorption[1346]), anomale Dispersion; sie steigt mit abnehmender Temperatur. Hurion[258]) bestimmte die anomale Dispersion für die roten und violetten Linien des zwischen Cadmiumelektroden überspringenden Induktionsfunkens und fand bei einer Dampftemperatur von 100^0 (Außentemperatur $+10^0$) den Brechungsindex n, auf 0^0 und 760 mm Druck reduziert, für rot $n = 1{,}00205$, für violett $n = 1{,}00192$.

Jodnebel, den man mit ziemlicher Sicherheit erhält, wenn man Joddämpfe auf einer schwachen Rauchwolke niederschlägt, oder der durch plötzliche Expansion entstehen kann und gelegentlich in einer mit Joddämpfen gefüllten Röhre beobachtet wurde, sendet im auffallenden Licht rote Strahlen aus, die sich als senkrecht zu der beim Tyndalleffekt gewöhnlich beobachteten Richtung polarisiert erweisen. Im durchfallenden Licht ist keine Spur der roten Farbe bemerkbar, was beweist, daß das rote Licht nicht durch die Absorption zerstreut, sondern selektiv ausgesendet wird (Wood[259])).

Jod als Mischungsbestandteil.

Auflösung in Gasen. Dewar[142]) hat zuerst auf den merkwürdigen Umstand hingewiesen, daß freies Jod oder Spuren jodabgebender Stoffe wie Cu_2J_2, Jodoform oder Jod-Jodkaliumlösungen, der atmosphärischen Luft einer geschlosse-

nen Flasche eine sichtbare Färbung durch Joddämpfe verleihen, während in der evakuierten Flasche selbst bei höherer Temperatur die Färbung merklich schwächer ist. Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch bei Ersatz der Luft durch ein anderes inertes Gas, wie CO_2, H_2 oder O_2. Jodwasserstoffbildung scheint hierbei nicht ins Spiel zu treten. J. J. Thomson[261]) hat zwar gezeigt, daß ein inertes Gas den Dampfdruck einer hineindiffundierenden Substanz erhöhen muß; diese Erhöhung würde im vorliegenden Falle aber nur $^1/_{440}$ des Dampfdruckes gegen das Vakuum betragen, dürfte also zur Erklärung der oben geschilderten Erscheinung nicht ausreichen. Schon Elworth[142]) hat darauf hingewiesen, daß diese Erscheinungen als Auflösung von Jod in einem Gase aufzufassen seien, wie eine solche bei anderen festen Körpern in der Nähe des kritischen Punktes unzweifelhaft nachgewiesen wurde. Genauer sind diese Verhältnisse von Villard[262]) untersucht. Nach ihm wird Jod durch Sauerstoff von mehr als 100 Atm. in beträchtlicher Menge gelöst. Auch komprimiertes Kohlendioxydgas löst Jod in mit steigender Temperatur und Druck zunehmender Menge mit schön violetter Farbe, Methan schon bei gewöhnlicher Temperatur und ziemlich kleinen Drucken, desgleichen Äthylen bei 300 Atm. Druck. Die Auflösung in Gasen wird dadurch erklärlich, daß letztere in der Nähe des kritischen Punktes bei hinreichend hohem Druck als Flüssigkeiten zu betrachten sind und daher auch bei Annäherung an diesen Punkt die Eigenschaften von Flüssigkeiten annehmen (vergl. die Versuche von Hannay und Hogarth[142])).

Im Sinne einer Auflösung von Jod in Gasen ist nach Wood[251]) auch die Erscheinung zu deuten, daß Joddampf in Luft von Atmosphärendruck kein Fluoreszenzspektrum ergibt, sondern erst dann, wenn der Luftdruck auf 15 cm herabgegangen ist. Hat man zu Joddämpfen genügend Luft gebracht, um das Fluoreszenzspektrum gerade zum Verschwinden zu bringen, so erscheint es bei Steigerung der Temperatur wieder. Es wäre sonach unter den gegebenen Verhältnissen bei 15 cm Luftdruck alles Jod gelöst; wird die Temperatur erhöht, so bleibt ein Teil ungelöst und gibt Anlaß zur Entstehung des Spektrums.

Ganz analog verhält sich nach Wood[263]) auch das Absorptionslinienspektrum des Jods bei etwa 300^0, indem es durch Beimischung von Schwefelkohlenstoffdämpfen zerstört wird. Die hierzu nötige Menge des Lösungsmitteldampfes wächst mit der Dichte des Joddampfes. Für die Annahme, daß hier ein Lösungsvorgang vorliegt, spricht auch die Tatsache, daß Jod, bei gewöhnlicher Temperatur in flüssigem Schwefelkohlenstoff gelöst, ebenfalls die Absorptionslinien nicht zeigt.

Cailletet und Colardeau[1179]) teilen die hier vertretene Auffassung nicht, da sie beim Erhitzen einer Lösung von Jod in flüssigem CO_2 auf die kritische Temperatur wohl ein Verschwinden des Meniskus, nicht aber eine Verteilung der Farbe des Jods durch den ganzen Gefäßraum fanden, sondern nur dort, wo früher die Flüssigkeit sich befunden hatte. Daß sie das Spektrum des Joddampfes nicht beobachten konnten, was sie ebenfalls als Gegenbeweis für die Annahme einer Auflösung annehmen, ist nach dem vorhin Bemerkten nicht stichhaltig. Ihre Beweisführung ist auch deshalb nicht zwingend, weil sie wohl bis zum kritischen Punkt des CO_2, nicht aber des Gemisches erhitzten.

Auflösung in Flüssigkeiten. (Vergl. auch Zustand des Jods in Lösung, S. 378 ff.)

Jod und Wasser. Für die Löslichkeit von Jod in Wasser liegen folgende Angaben vor:

Löslichkeit von Jod in Wasser.

Temperatur °C	g Jod in 1 l Wasser	Mole J_2 in 1 l	Beobachter
—	0,14	0,0005515	Gay-Lussac[138]
0°	0,165	0,00065	Fedotieff[1342]
+ 6,3	0,16	0,0006303	Dossios u. Weith[265]
10 bis 12	0,18	0,0007091	Wittstein[266]
12	0,2298	0,0009074	Mc Lauchlan[267]
15	0,264	0,0010405	Bosse[268]
15	0,272	0,001090	Dietze[269]
17	0,267	0,001052	Mc Lauchlan
18	0,2765*)	0,0010905	Hartley u. Campbell[270]
20	0,2982	0,001172	Mc Lauchlan
20	0,2941	0,00115	Fedotieff
25	0,3385*)	0,001334	Hartley u. Campbell
25	0,3404**)	0,001341	Luther u. Sammet[271, 277]
25	0,3394	0,001337	Jakowkin[264]
25	0,3406	0,001342	Noyes u. Seidensticker[273]
25	0,3351***)	0,00132	Bray[1343]
30	0,4545	0,001790	Dietze
35	0,4661*)	0,001840	Hartley u. Campbell
45	0,6474*)	0,002512	Hartley u. Campbell
55	0,9222*)	0,003635	Hartley u. Campbell
60	1,056	0,004160	Luther u. Sammet.

Jod erleidet, analog wie Chlor und Brom, in wässeriger Lösung eine Spaltung unter Bildung von unterjodiger Säure; vergl. Hydrolyse des Jods, S. 456. Hieraus sind auch die bleichenden Wirkungen wässeriger Jodlösungen zu erklären (Connel[285]). Die obigen Löslichkeitswerte, mit Ausnahme der Zahl von Bray, stellen die Gesamtlöslichkeit, einschließlich des kleinen hydrolysierten Bruchteils, dar.

Diese Löslichkeitswerte ergeben, wenn sie ausgeglichen werden und den Bestimmungen von Hartley und Campbell das größte Gewicht beigelegt wird, Werte für die Lösungswärme, die eine sehr starke Temperaturabhängigkeit aufweisen:

t °C	5°	25°	42,5°	55
Molare Lösungswärme	—4140	—5830	—6370	—6530 cal

(Skrabal u. Buchta[1480]). Der Wert für 42,5° ist von Sammet[271, 277]) aus seinen Löslichkeitsbestimmungen bei 25 und 60° berechnet. Der von den genannten Autoren auf experimenteller Grundlage erhaltene Wert — 4800 cal bei 18° (vgl. S. 521) steht mit diesen theoretisch berechneten Lösungswärmen in guter Übereinstimmung. Die Zahlen von Pickering[278]) sind durch sekundäre Wirkungen entstellt.

Die Löslichkeit von Jod in Wasser und in anderen ionisierenden

---

*) Nach Ladenburg gereinigtes Jod in Leitfähigkeitswasser.

**) Ebenso in $^1/_{10}$ molarer Schwefelsäure und Salpetersäure.

***) „Reine Löslichkeit" = beob. Löslichkeit abzüglich des durch Hydrolyse verbrauchten Anteils (vgl. S. 456, 519).

Lösungsmitteln wird durch Anwesenheit anderer Ionengattungen wesentlich beeinflußt. Eine besondere Rolle in bezug auf die abnorm hohe Löslichkeitszunahme zeigt das J'-Ion, sei es in Form eines Neutralsalzes oder von Jodwasserstoff, infolge Bildung von Polyjodionen; vgl. S. 432ff. Hier sei nur bemerkt, daß Parsons[279, 1373]) sich gegen diese Auffassung der Löslichkeitsvermehrung durch Polyjodionenbildung wendet, die Löslichkeitszunahme vielmehr auf eine durch den Zusatz des betreffenden Jodids bedingte Veränderung des Lösungsmittels in ein besser lösendes zurückführt; auch die Isolierung der Polyjodide in festem Zustande durch Abegg und Hamburger (s. S. 433) soll nach Parsons nicht auch für ihr Auftreten in der Lösung beweisend sein. Als Hauptbeweis gegen die Annahme von Verbindungen werden neben den Leitfähigkeitsänderungen und den Gefrierpunktserhöhungen, die sich bei Zusatz von Jod zu Jodkaliumlösungen von bekanntem Gefrierpunkte ergeben (vgl. S. 439), Diffusionsversuche angeführt, die zeigen sollen, daß das Kaliumtrijodid nicht unzersetzt durch eine Pergamentwand hindurchdiffundiert, wie dies nach der Meinung des Verfassers bei einer Verbindung erfolgen müßte, sondern daß das rascher wandernde Jodkalium dem Jod vorauseilt. Diese Tatsache ist indessen einfach dadurch zu erklären, daß das Trijodion ja stets mit seinen Komponenten im Dissoziationsgleichgewicht steht; die ihrerseits ganz unabhängig diffundieren können. J_3'-Jon diffundiert aber nicht mit der Geschwindigkeit des J'-Ions, sondern etwa ebenso rasch wie J_2 (vgl. Brunner, S. 446). Ein Haupteinwand gegen die Anschauungen Parsons ist schließlich darin zu erblicken, daß die unter Zugrundelegung der Jakowkinschen Gleichung berechneten Potentialwerte von Jod (vergl. S. 401) in Jodionlösungen auf das beste mit der Erfahrung übereinstimmen; nach der Parsonsschen Anschauung müßte mithin die Lösungstension des Jods in verschieden konzentrierten Jodkaliumlösungen von der Konzentration des gelösten Jods abhängig sein; eine solche Annahme ist wohl mehr als unwahrscheinlich. Übrigens weist auch die braune Färbung der Jod-Jodkaliumlösungen nach dem heutigen Stande der optischen Untersuchung von Jodlösungen direkt auf die Existenz einer Verbindung zwischen Jod und dem Lösungsmittel (in diesem Falle Jodkalium oder J'-Ion) hin.

Die Anwesenheit anderer Neutralsalze bedingt, wie im allgemeinen, eine Löslichkeitserniedrigung („Aussalzung“) des Jods (Jakowkin[272])). Verteilt man daher Jod z. B. zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff, so muß nach bekannten Prinzipien auch das Verteilungsgleichgewicht durch Zusatz eines Neutralsalzes, z. B. Na_2SO_4, zur wässerigen Lösung zu deren Ungunsten verschoben werden. Der Verteilungsquotient

$$\alpha_c = \frac{[J_2]_{H_2O}}{[J_2]_{CS_2}}$$

ist also eine Funktion der Na_2SO_4-Konzentration c und ist stets kleiner als der für reines Wasser gültige Verteilungskoeffizient α_0. Das Verhältnis $\frac{\alpha_c}{\alpha_0}$, das offenbar ein Maß der Aussalzung bei der Salzkonzentration c gibt, ist in den beiden folgenden Tabellen (Jakowkin[272])) aus Verteilungswerten berechnet. α_0 ist seinerseits noch von der Jodkonzentration etwas abhängig und durch besondere Versuche ermittelt.

Verteilung von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff bei 25°.

a) Bei Gegenwart von Na_2SO_4 in der wässerigen Phase.

c Na_2SO_4 Mol im l	J_2 Wässerige Ph. Millimol im l	J_2 CS_2-Phase Millimol im l	$\frac{1}{\alpha_0}$	$\frac{\alpha_c}{\alpha_0}$
0,5	0,1518	142,4	642,4	0,6848
0,5	0,0642	55,94	591,0	0,6783
0,25	0,1809	141,7	641,7	0,8187
0,25	0,0787	56,20	591,0	0,826
0,125	0,2022	143,6	643,0	0,9054
0,125	0,0878	56,95	591,0	0,911
0,0625	0,2138	142,4	624,4	0,9645

b) Bei Gegenwart von $NaNO_3$ in der wässerigen Phase.

c $NaNO_3$ Mol im l	J_2 Wässerige Ph. Millimol im l	J_2 CS_2-Phase Millimol im l	$\frac{1}{\alpha_0}$	$\frac{\alpha_c}{\alpha_0}$
1	0,1923	142,4	642	0,867
0,5	0,2090	143,7	643	0,935
0,25	0,2164	143,5	643	0,965

Die Abhängigkeit von $\frac{\alpha_c}{\alpha_0}$ und c läßt sich nach der Gleichung

$$\frac{\alpha_c}{\alpha_0} = e^{-k \cdot c}$$

darstellen, wo k eine von der Natur des Salzes abhängige Konstante ist (Gesetz von Setschenoff).

Eine Neuberechnung obiger Zahlen unter Vernachlässigung der Angaben für Lösungen von kleinerer Konzentration als 0,25 äq.-normal (n), bei denen die Versuchsfehler zu stark ins Gewicht fallen, durch Dawson[280]) gab für die relative äquivalente Löslichkeitsverminderung $\lambda = \frac{l_0 - l}{n\, l_0}$ folgende Werte (25° C):

Elektrolyt	100 λ bei der Äquivalentkonz. n 0,25	0,5	1,0	λ Mittel*)
$NaNO_3$	13,6	13,0	13,3	0,135
Na_2SO_4	38,0	36,0	31,5	0,35
	35,5	34,5	32,0	0,34

Durch Verteilungsversuche zwischen mit dem betreffenden Neutralsalze versetzten 0,2 n KJ-Lösungen und Schwefelkohlenstoff hat Dawson[280]) λ bei 15° für folgende Salze ermittelt (über die theoretischen Grundlagen dieser Methode vergl. S. 444):

*) Die Zahlen ändern sich so wenig mit der Konzentration, daß Mittelwerte angegeben werden können.

Elektrolyt	100 λ bei der Äquivalentkonz. n					λ Mittel
	0,1	0,2	0,4	0,6	1,0	
KBr	—	11,7	10,3	9,1	—	0,10
KNO_3	—	—	12,5	10,2	9,2	0,105
KCl	—	28,2	25,8	24,4	24,7	0,26
$K_2C_2O_4$	—	29,6	26,5	26,7	—	0,27
K_2SO_4	33,4	32,9	30,0	—	—	0,32

Zu wesentlich anderen Zahlenwerten ist Mc Lauchlan[267]) gelangt, abgesehen davon, daß er für die Löslichkeit des Jods in reinem Wasser unrichtigerweise eine Normalität 0,0022 angibt, während der richtige Wert der Äquivalentlöslichkeit $l_0 = 2 \cdot 0{,}00134 = 0{,}00268$ ist. Die folgenden Werte von λ sind daher von uns neu berechnet. Die Ursache der Unstimmigkeit mit anderweitigen Bestimmungen (vgl. auch weiter unten) liegt nicht klar zutage; wahrscheinlich war die Löslichkeitsgrenze noch nicht erreicht; für Ammoniumacetat wird, wie ein Vergleich mit Natriumacetat lehrt (s. w. u.), diese Vermutung fast zur Gewißheit.

Elektrolyt	g-Äquiv. im Liter n	Löslichkeit des Jods bei 25° C		$\lambda = \frac{l_0 - l}{n\,l_0}$
		g-Äq. im Liter l	g im Liter	
Na_2SO_4	1	0,00126	0,160	0,53
K_2SO_4	1	0,00188	0,238	0,30
$(NH_4)_2SO_4$	1	0,00194	0,246	0,28
$NaNO_3$	1	0,00203	0,257	0,24
KNO_3	1	0,00209	0,266	0,22
NH_4NO_3	1	0,00242	0,375	0,097
NaCl	1	0,00453	0,575	—
KCl	1	0,00527	0,658	—
NH_4Cl	1	0,00580	0,735	—
NaBr	1	0,0259	3,29	—
KBr	1	0,0295	3,801	—
NH_4Br	1	0,03157	4,003	—
$NH_4C_2H_3O_2$	1	0,00347	0,440	—
$NH_4C_2H_3O_2$	0,7	0,00773	0,980	—
H_3BO_3	0,9	0,00236	0,300	—

Ungeachtet der eventuellen Korrekturbedürftigkeit obiger Zahlen erkennt man, daß die Halogensalze infolge Bildung löslicher Polyhalogenionen (vgl. S. 449), und die Ammoniumsalze, bei denen ein Verbrauch an Jod durch das hydrolytisch gebildete Ammoniak eintritt, eine scheinbare Ausnahme von der löslichkeitsvermindernden Wirkung der Salze bilden; bei $(NH_4)_2SO_4$ und NH_4NO_3 überwiegt nach Mc Lauchlan noch die aussalzende Tendenz. Über diese spezifischen Einflüsse lagert sich bei Lösungen von Salzen schwacher Säuren, z. B. von Acetaten, noch eine weitere, scheinbar löslichkeitsvermehrende Wirkung der zur Jodatbildung führenden Jodhydrolyse (vgl. S. 525), welche unter Umständen eine außerordentliche Erhöhung der „Gesamtlöslichkeit" (Abel[1414])) zur Folge hat. Die nach Abzug des Trijodion- und Jodat-Jods verbleibende reine Löslichkeit l an Jod $[J_2]$ zeigt jedoch deutlich die aussalzende Wirkung auch dieser Salze, und zwar ergibt sich, wie aus den nachstehenden Ermittelungen von Abel[1414]) hervorgeht, die relative äquivalente Löslichkeitsverminderung von CH_3COONa, losgelöst von den sie ver-

deckenden Begleitumständen, nahe übereinstimmend mit der Löslichkeitserniedrigung anderer ähnlich konstituierter binärer Salze.

Löslichkeit von Jod in CH_3COONa-Lösungen bei 18° C; $l_o = 0,00218$.

Konzentration n Mol Na-Acetat	„Gesamtlöslichkeit" L g-Äq. im Liter		l g-Äq. im Liter	$\lambda = \frac{l_o - l}{n\, l_o}$
	gef.	ber.*)		
0,5	0,00982	0,00994	0,00202	0,147
1	> 0,00860	0,01258	0,00190	0,128
2	> 0,01228	0,01524	0,00152	0,151
4	0,01616	0,01508	0,00112	0,121
				Mittel: 0,137

Die Temperaturveränderlichkeit der äquivalenten Löslichkeitsänderung ist nach Versuchen von Mc Lauchlan zwischen 12,5 und 25° in fast allen untersuchten Fällen verschwindend klein.

Die Löslichkeit von Jod in 1 n KCl-Lösung ist bei 20° 0,00115 Mole J_2/l (E. Brunner[281]).

Die Löslichkeit des Jods in wässerigen Lösungen verschiedener Säuren hat Kraus[286]) untersucht. Salzsäure löst Jod in beträchtlicher Menge unter Rotfärbung infolge Bildung der Verbindung $J_2 \cdot HCl$ (vergl. S. 450). Phosphorsäure löst es langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen mit rötlichgelber Farbe, ebenso Lösungen von Essigsäure, Weinsäure und Zitronensäure.

Löslichkeitsbeeinflussend wirkt auch Gerbsäure, entweder durch Adsorption des Jods an der kolloidal gelösten Substanz, oder durch Bildung einer chemischen Verbindung (Koller[282])); vergl. auch[283, 283a]).

Die Leitfähigkeit gesättigter Lösungen von Jod in Wasser ist bei 25° im Mittel $4{,}0 \cdot 10^{-6}$ rezipr. Ohm; sie ist ganz vorwiegend der Hydrolyse von Jod zu unterjodiger Säure zuzuschreiben, und demgemäß ist in jodgesättigter verdünnter HCl der dem Jod zugeordnete Anteil der Leitfähigkeit infolge der Zurückdrängung der Hydrolyse etwas geringer; die Leitfähigkeit stellt sich gut ein und ist hinreichend konstant (Bray[1343])).

Die Diffusionskonstante des Jods beträgt in wässeriger Lösung bei 20° D = 0,9 cm²/Tage (E. Brunner[281])), bei 12° D = 0,5 cm²/Tage (Euler[275]), von Wogau[1191])), in guter Übereinstimmung mit den Forderungen der Einsteinschen Formel für Nichtelektrolyte. Eine für alle Halogene und alle Lösungsmittel gültige von der Temperatur unabhängige Beziehung ist nach Walden[276]) die Gleichung $D\eta\sqrt{M}$ = (im Mittel) 0,146, worin η die innere Reibung des Lösungsmittels, M das Molekulargewicht des Halogens bedeutet; für Jod in verschiedenen Lösungsmitteln gilt $D\eta = 0{,}0100$ (12° C). Nach Euler[275]) gilt ferner für alle Halogene bei demselben Lösungsmittel und konstanter Temperatur $D\sqrt{M}$ = konst. Die speziellen Werte dieser Ausdrücke für Jod sind bei den einzelnen Lösungsmitteln angegeben.

Vom Diffusionskoeffizienten des Jods in Wasser ist nach der bekannten Nernstschen[1492a]) Theorie der heterogenen Reaktionskinetik, die sich an Jod bestätigen ließ (Brunner[1492])), dessen Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser abhängig; andererseits steht auch die Reststromstärke in J_2-KJ-Lösungen

*) $L = 2\,[(J_2) + (J_3') + 3(JO_3')]$.

(vergl. S. 402) hiermit in nahem Zusammenhange (Brunner[281, 1492]), Heymann[1512])), da diese gleichfalls durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Jods bestimmt wird.

Jod löst sich nur sehr schwierig in Wasser, wenn dieses eine Spur Phenol enthält, wahrscheinlich infolge Bildung einer aus einer Additionsverbindung bestehenden Haut. So vorbehandeltes Jod löst sich auch nur schwierig in Natronlauge sowie in anderen Lösungsmitteln (Vaubel[293])).

Wässerige Jodlösung zeigt bei 60° C nach Amann[175]) deutliche Mizellenbildung, welche der Kristallbildung vorangeht. Die durch Adsorption an die Glaswand fixierten Mizellen bilden ein gewebeförmiges Gel, in jeder Masche mit einer kleinen Kristallnadel, die sich auf Kosten der umgebenden Mizellen gebildet hat.

Jod und nichtwässerige anorganische Lösungsmittel. Jod in Sulfurylchlorid (Walden[287])). Die Lösung von Jod in Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, leitet elektrolytisch; die Leitfähigkeit ist bei 25° wohl sehr gering, bei tieferen Temperaturen aber erheblich ($\Lambda_{-16^0}^{v=74}$ im Mittel = 0,1 bis 0,25 rezipr. Ohm); von — 16° bis zum Gefrierpunkt des Lösungsmittels (etwa — 68°) steigt die Leitfähigkeit nur mehr unbedeutend ($\Lambda_{-68^0}^{v=71} = 0{,}4$); die Λ-Werte wachsen bei niedrigen Temperaturen mit zunehmender Verdünnung; sie sind, wiewohl schwankend, der Größenordnung nach gut reproduzierbar.

Zur Erklärung dieser elektrolytischen Leitfähigkeit des Jods in anorganischen Lösungsmitteln können verschiedene Hypothesen herangezogen werden, von denen sich jedoch nur eine als haltbar gezeigt hat, nämlich die der Dissoziation der Jodmolekeln in ein positives und ein negatives Jodion. Walden erörtert auch verschiedene andere Annahmen, die aber mit den Tatsachen nicht vereinbar sind.

Jod in flüssigem SO_2	v	Λ	Löslichkeit
(Lösung violett)	10	etwa 0,01	gering.

Jod in S_2Cl_2: nach Inglis[191]) leitend, nach Solly[288]) nichtleitend.

Jod in Arsentrichlorid (Sloane[289])):

100 Teile lösen bei	0°	8,42	Teile Jod
	+ 15°	11,88	„ „
	+ 96°	36,98	„ „

In flüssigem Ammoniak löst sich Jod (Franklin und Kraus[290])) unter Bildung dreier Jodstickstoffverbindungen: $NJ_3 \cdot 3NH_3$, $NJ_3 \cdot 2NH_3$, $NJ_3 \cdot NH_3$, außerdem NH_4J. Die Flüssigkeit, erst schwarz, wird rot und dann schwach gelb, wobei N_2 und NH_3 entweichen (Hugot[601])).

In flüssigem Schwefelwasserstoff löst es sich mit dunkelroter Färbung ohne wahrnehmbare Reaktion unter Wärmeabsorption; Löslichkeit 11,4 g/l (Antony und Magri[291])).

Flüssiges Schwefeltrioxyd nimmt durch Jod eine rötlichgelbe bis rötlichbraune Färbung an, die im direkten Sonnenlicht beständig ist. Löslichkeit mindestens etwa 200 g/l. Beim Abkühlen kristallisiert Jod aus (Sestini[292])). Vergl. auch S. 381.

In flüssigem Kohlendioxyd erreicht die Löslichkeit nicht 5 Proz. (Büchner[1180])).

In konzentrierter Schwefelsäure beträgt die Löslichkeit 6,6 g/l (Kraus[286])). Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure von mehr als 83 Proz. zeigen violette Farbe, die beim Verdünnen in gelb übergeht und bei

42 proz. Säure mehr bräunlich wird. Das Absorptionsspektrum zeigt nicht den blauen Streifen, sondern nur rote, gelbe und grüne, während bei der gelben Lösung das Grün noch mehr geschwächt ist (Vaubel[293]). Die Erklärung dieser Erscheinung ist von Hantzsch und Vagt[294]) im Sinne der Additionstheorie gegeben worden: bei genügendem Vorhandensein von Wasser bildet Jod ein braungefärbtes Hydrat, dem jedoch bei größerer Säurekonzentration das Wasser entzogen wird; das anhydrische Jod zeigt dann in Lösung violette Farbe.

In Salpetersäure verhält sich Jod ähnlich wie in Schwefelsäure.

Jod und organische Lösungsmittel. Einen Überblick über die Löslichkeit des Jods in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, Farbe der Lösungen und Lösungswärme geben die folgenden Tabellen. Die Dampfdrucke von Jodlösungen sind S. 386 erörtert.

Löslichkeit von Jod in organischen Lösungsmitteln bei etwa 18° und Farbe der Lösungen.

g Jod in 100 g Lösung:

Äther	Chloroform	Benzol	Schwefelkohlenstoff	Glycerin
Gelb	Rotviolett	Rot	Violett	Braun
16,6°	18°	16,3°	18°	25°
20,6	3,78	11,2	13,6	1,22

g Jod/100 g Lösungsmittel:

Äthylalkohol	Essigsäure
Braun	Braun
14,8°	25°
20,5	2,5

Nähere Angaben s. in den folgenden Abschnitten.

Lösungswärme von Jod in verschiedenen organischen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Molare Lösungswärme cal	Verdünnung J_2 + n Mol Lösungsmittel	Beobachter
Tetrachlorkohlenstoff	—5782	n = 700	Pickering[278])
Chloroform	—5484	—	Waentig[302])
"	(—6014)	740	Pickering
Schwefelkohlenstoff	—5241	—	Waentig
"	(—5008)	780	Pickering
"	(—4800)	—	Ogier[303])
Benzol	—4681	—	Waentig
"	(—6114)	1200	Pickering
Pyridin	—4490	—	Waentig
Äthylalkohol	—1941	—	"
"	(—1714)	880	Pickering
Äthyläther	(—1536)	800	"

Die Werte Pickerings dürften weniger zuverlässig als die sehr genauen Bestimmungen Waentigs sein.

Jod in Schwefelkohlenstoff. Folgende Löslichkeitsangaben liegen vor (Arctowski[295]):

Temp.	g Jod in 100 g Lösung	Temp.	g Jod in 100 g Lösung	Temp.	g Jod in 100 g Lösung
—100°	0,32	—15°	4,82	20°	14,62
—90°	0,41	—10°	5,52	25°	16,92
—80°	0,51	—5°	6,58	30°	19,26
—75°	0,55	0°	7,89	36°	22,67
—63°	1,262	+5°	9,21	40°	25,22
—25°	3,47	10°	10,51	42°	26,75
—20°	4,14	15°	12,35		

Jakowkin[301]) gibt für 25° den etwas kleineren Wert 15,40 g/100 g Lösung an, entsprechend 230 g Jod im Liter reinen Lösungsmittels. Ferner:

Bruner[296])

Bei 14,8° { 12,16 g/100 g Lösung; 174,4 g/l Lösung

Berthelot und Jungfleisch[297])

Bei 18° { 12,75 g/100 g Lösung; 185 g/l Lösungsmittel.

Beim Gefrierpunkt des Lösungsmittels (—113°) ist die Löslichkeit zwar gering, aber nicht aufgehoben.

Spezifische Wärme von Schwefelkohlenstofflösungen:

1 g-Atom J in	10	20 Mol CS_2	
c	0,219	0,228	(Marignac[304])).

Diffusionskonstante $D_{16^0} = 2,55$ cm²/Tage, $D\sqrt{M} = 40,8$ (39,2 für Brom) (Euler[275])), $D\eta = 0,00964$, $D\eta\sqrt{M} = 0,154$ (Walden[276])); vergl. S. 369. Die Bedingungen für die Gültigkeit der Einsteinschen Formel (Kleinheit der Lösungsmittelmolekeln gegenüber den gelösten Molekeln) sind hier nicht mehr erfüllt[1191]).

Ähnlich wie Joddampf bietet die Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff je nach der Konzentration eine purpurne oder blaue Färbung dar: Dichroismus (Andrews[234])). In 0,2 proz. Lösung ist der Brechungsindex des gelösten Jods, wenn man ihn aus der Brechung der Lösung nach der Mischungsregel berechnet, für die Linie C 2,074, für G 1,982; die Lösung zeigt also anomale Dispersion (Hurion[258])). Sie leitet den elektrischen Strom. Über die Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoffdampf vergl. S. 364.

Jodlösungen in Toluol und Tetrachlorkohlenstoff besitzen keine meßbare Leitfähigkeit (Bruner[314])).

Die Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff beträgt bei 14,8° 20,6 g/l Lösung (Bruner[296])), bei 25° 30,33 g/l Lösungsmittel (Jakowkin[301])). Die Lösung ist violett bis blau.

Die Lösung in Chloroform ist rotviolett.

Löslichkeit nach Arctowski[298]):

Temp.	—73°	—69,5°	—60°	—55,5°	—49°
g/100 g Lsg.	0,080	0,089	0,129	0,144	0,188;

dagegen geben Beckmann und Waentig[1362]) an, daß sich in der Nähe des Gefrierpunkts (—61°) aus der Lösung fast alles Jod ausscheidet und nach kryoskopischen Messungen nur 0,0164 Proz. in Lösung bleiben.

Löslichkeit nach Hantzsch und Vagt[294]):

Temp.	0°	18°	30°
g/100 g Lsg.	1,960	3,780	5,560;

nach Bruner[296]) bei 14,8° 36,17 g/l Lösung, entsprechend 2,362 g/100 g Lösung.

Die Lösung in Bromoform ist rot. Bei 25° löst 1 l Bromoform 189,55 g Jod[301]).

Jod in Jodmethyl. Dichte der gesättigten Lösung bei 23° 3,548. Die Löslichkeit nimmt beim Erwärmen zu, oberhalb des Schmelzpunktes des Jods ist die Mischbarkeit vielleicht unbegrenzt (Retgers[305])).

Jod in Benzol. Löslichkeit:

Temp.	4,7°	6,6°	10,5°	13,7°	16,3°	
g J/100 g Lsg.	8,08	8,63	9,60	10,44	11,23	(Arctowski[298])).

Bei 14,8° enthält 1 l gesättigter Lösung 105,4 g Jod[296]).

Diffusionskonstante $D_{12^\circ} = 1{,}41$ cm²/Tag, $D\sqrt{M} = 22{,}6$ (22,1 bei Brom) (Euler[275])), $D\eta = 0{,}0104$, $D\eta\sqrt{M} = 0{,}166$ (Walden[276])), vergl. S. 369.

Jod in Nitrobenzol. Nach Bruner[314]) besitzt diese Lösung eine beträchtliche elektrolytische Leitfähigkeit, die jedoch bedeutenden zeitlichen Änderungen unterworfen ist. Indessen sind vollkommen (mit P_2O_5) getrocknete Lösungen nicht leitend[314a]). In feuchter Lösung tritt an der Kathode Reduktion und keine Ausscheidung von Halogen ein. Der Elektrizitätstransport wird von Jodkomplexen besorgt, die von der Kathode fortwandern, wodurch alsbald die Stromleitung unterbrochen wird. Die Löslichkeit in Nitrobenzol beträgt 50,77 g in 1 l reinem Lösungsmittel (Dawson[715])).

Jod in Äthylalkohol. Jod löst sich in Äthylalkohol mit brauner Farbe (Jodtinktur, „tinctura jodi"; Zusammensetzung nach dem Deutschen Arzneibuch: 1 Gew.-Teil Jod auf 9 Teile Alkohol von der Dichte 0,902—0,906). Löslichkeit bei 14,8° 156,6 g[296]), bei 25° 201,8 g im 1 Lösung[267]).

Die alkoholische Jodlösung ist nicht dichroitisch (Andrews[234])). Sie ist nach Barnard[307]) im Dunkeln und im Licht beständig, nach Budde[1470]) hingegen unter Bildung von HJ, Essigester und Aldehyd zersetzlich, worauf auch die Zunahme der Leitfähigkeit der Lösung hindeutet; die Zersetzung wird durch Platin beschleunigt[1497]). Wird die Lösung im geschlossenen Gefäß über die kritische Temperatur erhitzt, so entsteht bei 200° eine dunkel gefärbte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die sich an der Luft sofort zersetzt (Traube[306])). Spezifische Leitfähigkeit der gesättigten alkoholischen Jodlösung $\varkappa_{25^\circ} = 1{,}61 \cdot 10^{-4}$ (Mathews[308])), einer frisch bereiteten 0,1 n-Lösung $\varkappa_{25^\circ} = 2{,}4 \cdot 10^{-6}$ rezipr. Ohm[1497]).

Jod in Amylalkohol. Die gesättigte Lösung hat den Brechungsindex n = 2 (Martens[167])).

n-Propylalkohol löst bei 14,8° 59,91 g Jod/l Lösung[296]).

Lösungen von Jod in Glycerin sind braun gefärbt. Löslichkeit:

Temp.	0°	18°	30°
g/100 g Glycerin	0,516	0,673	0,851[294]).

Nach Herz und Knoch[300]) ist die Dichte der bei 25° gesättigten Lösung 1,2646; sie enthält 1,223 g Jod auf 100 g Lösung.

Jod in Äther. Löslichkeit nach Arctowski[298]) und Ströholm[299]):

Temp.	-108^0	-90^0	-83^0	0^0	$16{,}6^0$
g Jod/100 g Lsg.	15,09	14,58	15,39	167,26	206,28.

Leitfähigkeit der ätherischen Lösung nach Walden[287]):

v	Λ bei 0^0	Λ bei 25^0
20	0,128	—
40	0,216	0,164.

Die Leitfähigkeit nimmt mit der Verdünnung zu. Bei Zimmertemperatur zeigt sich ein Ansteigen mit der Zeit, wahrscheinlich infolge eines chemischen Vorganges, auf den auch die Wärmeentwicklung bei der Auflösung hindeutet. Jod wirkt auf Äther beim Erhitzen im geschlossenen Rohr über die kritische Temperatur ein (Traube[306])).

Jod löst sich in Acetaldehyd unter Wärmeentwicklung. Die Leitfähigkeitswerte sinken, wahrscheinlich infolge chemischer Veränderung, sehr rasch (Walden[287])).

In Allylsenföl löst sich Jod unter Wärmeentwicklung, was auf Bildung eines Additionsproduktes hindeutet. Spezifische Leitfähigkeit der gesättigten Lösung $\varkappa_{25^0} = 1{,}15 \cdot 10^{-3}$. Die Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit zu, um dann wieder zu fallen. Auf die Bildung einer Verbindung weist auch der Umstand hin, daß die Extraktion von gelöstem Jod mit $Na_2S_2O_3$-Lösung um so schwieriger wird, je länger die Lösung sich selbst überlassen bleibt[308]).

Jod in Phenylsenföl: Spezifische Leitfähigkeit der gesättigten Lösung $\varkappa_{25^0} = 1{,}90 \cdot 10^{-4}$; entsprechend der anders gearteten Konstitution des Solvens tritt hier ein Einfluß der Zeit auf die Leitfähigkeit nicht auf (Mathews[308])).

Jod in Pyridin: Spezifische Leitfähigkeit der gesättigten Lösung $\varkappa_{25^0} = 1{,}14 \cdot 10^{-3}$ (Mathews[308])). Das Molekulargewicht des Jods ist in Lösungen mit 0,61 bis 1,64 g Jod in 100 g Pyridin nach den kryoskopischen Bestimmungen normal. Das gebildete Additionsprodukt $Py \cdot J_2$ läßt sich durch Wasser abscheiden (Beckmann und Waentig[1362])).

Über die Löslichkeit von Jod in Ölen vgl. [309, 310, 310a]).

Löslichkeit von Jod in Lösungsmittelgemischen. Bruner[296]) hat die Löslichkeit in einer Reihe von Gemischen mit einem von 10 zu 10 Volumprozent sich ändernden Gehalte untersucht. Die Löslichkeit in den 50proz. Gemischen bei $14{,}8^0$ gibt die folgende Tabelle:

g Jod in 1 l Lösung (Bruner[296])).

Komponenten	g Jod
$C_6H_6 + CHCl_3$ . . .	61,94
$CS_2 + CCl_4$	68,29
$C_2H_5OH + CHCl_3$ . .	66,25
n-$C_3H_7OH + CHCl_3$	149,2
n-$C_3H_7OH + H_2O$.	16,25

Die aus der Lösungsfähigkeit der Komponenten nach der Mischungsregel berechnete Löslichkeit ist immer größer als die gefundene. Nur die Mischung von 90 Proz. Benzol und 10 Proz. Chloroform zeigt eine positive Abweichung von 1 Proz.

Die Untersuchungen von Dawson[311]) über denselben Gegenstand mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten der Gemische gegenüber wässerigen

KJ-Lösungen ergaben die geringsten Abweichungen von der Mischungsregel bei Mischungen chemisch nahestehender Stoffe, wie Benzol und Toluol, die stärksten bei sehr verschieden konstituierten Stoffen, wie CS_2 und Ligroin (48 Proz.).

Auch bei Gemischen, deren eine Komponente Wasser ist, ergeben sich sehr erhebliche Löslichkeitserniedrigungen:

Löslichkeit von Jod in Äthylalkohol-Wassergemischen.

g Jod in 1 l Lösung.

Volum-Proz. Alkohol	bei 14,8° (Bruner[296])	Mol-Proz. Alkohol	bei 25° (Mc Lauchlan[267])
100	156,6	100	201,8
90	74,6	—	—
80	42,1	50,80	54,90
70	23,4	—	—
60	11,4	—	—
50	8,63	23,80	7,83
40	2,539	—	—
30	1,016	—	—
20	0,635	13,48	1,40
10	0,508	9,40	0,75

Löslichkeit in Glycerin-Wassergemischen bei 25°
nach Herz und Knoch[300]).

Gew.-Proz. Glycerin	g Jod in 100 cm^3 Lösung	Dichte
0	0,0304	0,9979
7,15	0,0342	1,0198
20,44	0,0482	1,0471
31,55	0,0621	1,0750
40,95	0,0875	1,0990
48,7	0,135	1,1207
69,2	0,278	1,1765
100,0	1,223	1,2646

Für die Verteilung von Jod zwischen zwei Lösungsmitteln liegen folgende Angaben vor.

Verteilung zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff
bei 25° (Jakowkin[301])).

c_{H_2O} g Jod/l H_2O	c_{CS_2} g Jod/l CS_2	$h = \frac{c_{CS_2}}{c_{H_2O}}$
Gesättigt	Gesättigt	679
0,2571	167,6	652
0,1605	98,27	612
0,0518	30,36	586

Extrapoliert für $c = 0$ $h_0 = 585$.

Bei 13,5° beträgt h_{ges} nach Dawson[311]) 620.

Die älteren Werte von Berthelot und Jungfleisch[297]), $h = 400$ bis 440, sind infolge Bildung von HJ entstellt (Jakowkin[272])).

Den deutlichen Gang von h suchte Jakowkin durch Annahme einer partiellen Polymerisation des Jods zu J_4-Molekeln in der nichtwässerigen Phase zu erklären. Sackur[312]) dagegen führt die Tatsache, daß der Verteilungssatz hier nicht in seiner einfachen Form gilt, darauf zurück, daß das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz für die in Betracht kommenden konzentrierteren Lösungen nicht mehr gilt, und ersetzt es vorteilhaft durch die vereinfachte Form der van der Waalsschen Gleichung: $p(v - b) = RT$, wo p der osmotische Druck, v die Anzahl Liter Lösungsmittel auf 1 Mol gelösten Stoffes und b eine von der Natur des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes abhängige Volumkorrektion bedeuten. Unter dieser Annahme läßt sich zeigen, daß v_{H_2O} eine lineare Funktion von v_{CS_2} sein muß. Diese Folgerung wird von der Erfahrung bestätigt. Die Gleichung $v_{H_2O} = 571\, v_{CS_2} + 120$ schließt sich den Beobachtungen Jakowkins sehr gut an.

Über die Verteilung von Jod zwischen mit Na_2SO_4 oder $NaNO_3$ versetztem Wasser und Schwefelkohlenstoff siehe S. 367.

Verteilung zwischen Wasser und Bromoform bei 25° (Jakowkin[301])).

c_{H_2O} g Jod/l H_2O	c_{CHBr_3} g Jod/l $CHBr_3$	h
ges.	ges.	559
0,2736	144,36	528
0,0517	22,19	429

Extrapoliert für $c = 0$ $h_0 = 410$.

Nach Sackur gilt $v_{H_2O} = 415\, v_{CHBr_3} + 180$.

Verteilung zwischen Wasser und Chloroform bei 25° (Herz und Kurzer[1367])).

c_{H_2O} Mole Jod/l H_2O	c_{CHCl_3} Mole Jod/l $CHCl_3$	$\frac{c_{CHCl_3}}{c_{H_2O}}$
0,00025	0,0338	134,6
0,00184	0,2318	126,3
0,00259	0,3439	132,8

$h_0 = 130{,}9$[1494]).

Verteilung zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff bei 25°.

c_{H_2O} g Jod/l H_2O	c_{CCl_4} g Jod/l CCl_4	h
ges.	ges.	89,3
0,2913	25,61	87,9
0,0516	4,412	86,0

Extrapoliert für $c = 0$ $h_0 = 85{,}0$, 85,5[1494]).

Wasser und Nitrobenzol: Bei 18° ist $h = 174$ unabhängig von der Konzentration des Jods, was auf gleiche Komplexität des Jods in beiden Lösungsmitteln hindeutet (Dawson[715])).

Verteilung zwischen Wasser (c_2) und Amylalkohol (c_1) bei 25⁰ (Herz und Fischer[313])).

Mole Jod/l c_1	Mole Jod/l c_2	$\frac{c_1}{c_2}$
0,278	0,00127	220
0,599	0,00255	230
0,653	0,00278	230
0,672	0,00267	250

Verteilung zwischen Glycerin (c_1) und Chloroform (c_2) (Hantzsch und Vagt[294])).

t⁰	Mole Jod/l c_1	Mole Jod/l c_2	$\frac{c_1}{c_2}$
0⁰	0,0119	0,0177	0,675
10	0,0101	0,0198	0,510
20	0,0084	0,0213	0,400
25			0,431 [1367]) *)
30	0,0079	0,C217	0,364
40	0,0077	0,0221	0,349
50	0,0074	0,0226	0,330

Den Einfluß der Gesamtkonzentration an Jod auf den Verteilungskoeffizienten bei 30⁰ C zeigen folgende Zahlen:

c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$
0,00782	0,0216	0,362
0,00418	0,00898	0,465
0,00204	0,00412	0,495
0,00097	0,00172	0,562

Die Verteilung von Jod zwischen wässerigen Glycerinlösungen und Chloroform wurde ebenfalls von Hantzsch und Vagt[294]), sowie von Herz und Kurzer[1367, 1494]) gemessen.

Weitere Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur und der Konzentration auf die Größe des Verteilungskoeffizienten rühren von Landau[665]) her; über die theoretische Deutung dieser Verhältnisse vergl. S. 388.

Verteilung zwischen Benzol (c_1) und Glycerin (c_2):

t⁰	Mole Jod/l c_1	Mole Jod/l c_2	$\frac{c_1}{c_2}$	x**)
25⁰	0,00757	0,C01604	4,72	45,9
	0,16734	0,02081	8,04	7,6
40	0,008545	0,00181	4,72	—
	0,18508	0,02193	8,44	—
50	0,00865	0,00184	4,70	—
	0,18438	0,02122	8,69	—

*) Bezogen auf gleiche Lösungsmittelgewichte.

**) Die schätzungsweise berechnete, in der braunen Glycerinlösung gebundene Jodmenge in Proz. der Gesamtmenge an Jod.

Verteilung zwischen Tetrachlorkohlenstoff (c_1) und Glycerin (c_2).

t⁰	Mole Jod/l c_1	Mole Jod/l c_2	$\frac{c_1}{c_2}$
25⁰	0,002230	0,0014386	1,55
	0,05820	0,030097	1,93
40	0,00227	0,00127	1,79
	0,06074	0,02701	2,25
50	0,00257	0,00118	2,19
	0,06309	0,02502	2,52

Verteilung zwischen Äther (c_1) und Äthylenglykol (c_2).

t⁰	Mole Jod/l c_1	Mole Jod/l c_2	$\frac{c_1}{c_2}$
0⁰	0,03082	0,01713	1,80
	0,31511	0,17524	1,80
25	0,00870	0,00571	1,52
	0,01677	0,01001	1,67
	0,30820	0,17524	1,76

Verteilung zwischen Wasser (c_2) und Gemischen von Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff (c_1) bei 25⁰ (Herz und Kurzer[313a, 1494])).

Volum Proz. CS_2	$\frac{c_1}{c_2}$
25	155
50	267
75	354

Über das Verteilungsgleichgewicht zwischen organischen Lösungsmitteln und wässerigen KJ-Lösungen (ohne und mit Zusatz von Neutralsalzen) vergl. Trijodion S. 444; über das Potential von Jod in nichtwässerigen Lösungen siehe S. 401.

Optisches Verhalten und molekularer Zustand des gelösten Jods.

Ein Überblick über die Lösungen von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt, daß sich diese bezüglich der Farbe in zwei auffallend verschiedene Gruppen, nämlich violette und braune, einteilen lassen. Gautier und Charpy[315]) gehen weiter und unterscheiden violette, violettrote, rotbraune und braune Lösungen.

In ähnlicher Weise unterscheidet auch Vaubel[293]) drei Gruppen: 1. Violette Lösungen, bei denen die Absorption den roten und blauen Teil freiläßt (Alkyl- und Aryl-Verbindungen; deren Halogenderivate, die Chloressigsäuren und das Chloral); 2. solche, bei denen rot, gelb und grün erhalten bleibt (die O-, N-, S-haltigen organischen Verbindungen), 3. solche, bei denen auch in verdünnter Lösung nur das Rot durchgelassen wird (Propyl- und Propylenbromid). Rigollot[317]) glaubte eine Abhängigkeit der Farbe vom Molekulargewicht des Lösungsmittels zu erkennen, so zwar, daß das Ab-

sorptionsmaximum mit zunehmendem Molekulargewicht nach längeren Wellen wandere, während der Bruchteil des an dieser Stelle absorbierten Lichts abnehmen sollte.

Nach Lachmann[318]) existieren überhaupt nur braune und violette Lösungen; Mischfarben beruhen nach ihm stets nur auf ungenügender Reinheit des Lösungsmittels. So bewirkt Zusatz von Alkohol zu einer Lösung von Jod in Chloroform das Auftreten folgender Farbentöne:

Proz. Alkohol	Farbe
0,1	violett
0,2	violettrot
0,4	rot
0,5	braun.

Amyl-, Isobutyl- und Äthylendibromid lieferten erst nach sorgfältiger Reinigung violette Lösungen. Wie sich weiter unten zeigen wird, kommt aber dieser Anschauung keine allgemeine Gültigkeit zu.

Um einen tieferen Einblick in die sehr verwickelten Absorptionsverhältnisse der Jodlösungen zu erhalten, reicht eine subjektive Betrachtung der Färbungen nicht aus; es müssen spektrale Messungen herangezogen werden; solche sind denn auch in ausgedehntem Umfange ausgeführt worden.

Krüss und Thiele[319]) haben die Absorptionsspektra der Lösungen von Jod in über 30 Lösungsmitteln auf die Lage des Absorptionsmaximums, sowie auf die Verschiebung der Absorptionsbande mit der Temperatur untersucht; die Ergebnisse ihrer Versuche sind jedoch nach Kayser[192]) kaum vergleichbar, da sie sich nicht auf bestimmte Konzentrationen beziehen.

Nach Waentig[302]) sind die obigen Einteilungsarten sämtlich unbefriedigend, dagegen lassen sich alle Lösungsmittel den von Coblentz[320]) untersuchten zwei Lösungsmitteltypen: dem Schwefelkohlenstoff- und dem Äthylalkoholtypus zuordnen, welche Zugehörigkeit er der Kürze halber mit „violette“ und „braune Lösungen“ bezeichnet, wobei jedoch die subjektive Farbenempfindung nicht in allen Fällen mit dieser Bezeichnung übereinstimmt. Die von ihm gegebenen Absorptionskurven zeigen die charakteristischen Unterschiede der beiden Typen in derselben Weise, wie dies von Coblentz schon für den sichtbaren Teil des Spektrums mitgeteilt wurde. Danach weisen die violetten Lösungen ein breites und beständiges Absorptionsgebiet im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums auf, dessen Maximum zwar nach der Natur des Lösungsmittels einen verschiedenen Ort einnimmt, das jedoch durchweg den gleichen Typus zeigt und auch trotz großer Verschiedenheit des Lösungsmittels eine annähernd gleiche Beständigkeit gegen Konzentrationsänderungen besitzt; doch nimmt die Beständigkeit mit zunehmender Verschiebung des Absorptionsstreifens nach dem Violett hin ab. Wie schon Gautier und Charpy, Rigollot und Coblentz beobachteten, ist bei violetten Lösungen die Lage des Absorptionsmaximums von dem des Joddampfes nicht wesentlich verschieden, wobei allerdings zu bemerken ist, daß der Joddampf ein Linienspektrum besitzt, während die violetten Lösungen sämtlich Bandenspektren geben[1415]). Bei allen diesen Lösungen beginnt im Ultraviolett eine nach kürzeren Wellenlängen hin zunehmende Absorption. Jod hat in diesen Lösungen sonach den Charakter eines chemisch unveränderlichen Komplexes, dessen Absorptionsspektrum sich nur wenig mit den Eigenschaften des Lösungsmittels, der Verdünnung und Temperatur (vergl. u.) ändert (Waentig S. 518). Bei braunen Lösungen gleicher

Konzentration dagegen ist die Absorption im kurzwelligen Teile des sichtbaren Spektrums und im Ultraviolett viel stärker, so daß nur die langwelligen Strahlen durchgelassen werden. Die Absorption im sichtbaren Teile wird von einem mit zunehmender Konzentration sich rasch verbreiternden Absorptionsstreifen hervorgerufen, dessen Maximum im Ultraviolett liegt. Ferner ist bei Jodalkohollösungen (nur diese erwiesen sich der Untersuchung im ultravioletten Teile zugänglich) im Ultraviolett ein zweiter Absorptionsstreifen von geringerer Beständigkeit vorhanden. Die Absorption im Ultraviolett wurde auch von Beckmann und Demmering[321]) untersucht. — Eine ausführliche Kritik der älteren Arbeiten s. bei H. Kayser[192]); vgl. auch [322—325]).

Zu sehr abweichenden Ergebnissen sind Ley und Engelhardt[1418]) gelangt. Sie zeigten[1415]), daß ein großer Unterschied zwischen der Absorptionskurve frisch bereiteter und gealterter äthylalkoholischer Jodlösungen besteht, welch letztere gerade den Typus der „braunen" Lösungen im Sinne Waentigs vertreten. So zeigt die frisch bereitete Lösung im sichtbaren Gebiete ein tiefes Band mit dem Maximum der Absorption bei etwa $1/\lambda = 2150$, ein Absorptionsminimum bei $1/\lambda = 2850$ und weiter nach dem Ultraviolett zu ein Gebiet kontinuierlicher Absorption, die von Waentig aufgenommene Kurve dagegen bei $1/\lambda = 2150$ ein weniger tiefes Band, hingegen gerade bei $1/\lambda = 2850$ das Maximum der Absorption, während das Durchlässigkeitsmaximum geringer wird und nach $1/\lambda = 3100$ zu liegen kommt. Das im Ultraviolett bei $1/\lambda = 3450$ gefundene Band von großer Tiefe existiert in der frischen Lösung nicht. Beim Altern der Lösung verändert die Absorptionskurve ihre Gestalt und erreicht schließlich die von Waentig angegebene Form. Als Zwischenstadium tritt hierbei die von Crymble, Stewart und Wright[1417]) angegebene Form der Kurve auf. Zwischen den frischbereiteten „violetten" Lösungen in Hexan, Chloroform und Benzol fanden Ley uud Engelhardt keine so großen Unterschiede wie Waentig. Sonach ist auch der Unterschied zwischen den „violetten" und „braunen" Lösungen im frischbereiteten Zustande kein so großer, wie er von Waentig für gealterte Lösungen gefunden wurde. Über die Ursache dieser Abweichungen s. w. u. S. 390.

Die Farbe der Jodlösungen unterliegt dem Einfluß der Temperatur, wie schon Wiedemann[326]) beim Schwefelkohlenstoff und Liebreich[327]) bei Stearin- und Ölsäureester beim Erhitzen auf 80° beobachtet hatten, und zwar derart, daß bei höherer Temperatur die violette Färbung, bei tiefer die braune auftritt; hingegen bleibt eine Lösung in Äthyläther braun, und erst bei der kritischen Temperatur verwandelt sich die Farbe in violett. Der einzige Stoff, der selbst bei sehr tiefen Temperaturen das Jod violett gelöst enthält, ist Paraffinöl, doch geht auch seine Farbe bei —90° in braun über (Waentig).

Eine nähere Analyse der Farbenänderung ergibt sich aus den von Waentig an zahlreichen Lösungen sowie den reinen Lösungsmitteln in dem beträchtlichen Temperaturintervalle von —90 bis +200° angestellten Absorptionsversuchen. Bei allen „violetten" Lösungen, besonders aber bei jenen, deren Absorptionsgebiet im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums schon bei gewöhnlicher Temperatur erheblich nach dem violetten Ende des Spektrums vorgerückt ist, verschiebt sich dieses mit sinkender Temperatur nach dem violetten Ende, bei Temperaturerhöhung in entgegengesetzter Richtung. Dies kommt subjektiv als eine Veränderung von Violett nach Rot bzw. Braun bei abnehmender und im umgekehrten Sinne bei steigender

Temperatur zum Ausdruck. Es werden daher bei Temperaturerniedrigung die violetten Lösungen den bräunlichen Lösungen der Violettgruppe und umgekehrt bei Temperatursteigerung die braunen Lösungen der Violettgruppe den violetten ähnlich. Bei den „braunen" Lösungen lassen sich Messungen bei erhöhter Temperatur in den meisten Fällen nicht ausführen, da hier nicht umkehrbare Einwirkungen des gelösten Stoffes auf das Lösungsmittel eintreten. Ein vollkommen reversibler Übergang von braun bei gewöhnlicher nach violett bei erhöhter Temperatur besteht nur in Thiophen und SO_3. Beim Abkühlen der braunen Lösungen verschiebt sich die Absorptionsgrenze im langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums nach dem brechbareren Ende; die Lösungen nehmen daher einen grünlichen Ton an.

Das Beersche Gesetz für die Änderung der Absorption mit der Konzentration ist für Jodlösungen nicht gültig, wie dies Glan[329]) und Traube[306]) an Lösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Paraldehyd und Eisessig gezeigt haben. Das Vierordtsche Absorptionsverhältnis bleibt nicht konstant, sondern zeigt ein Fallen mit Abnahme der Konzentration, mit Ausnahme von sehr verdünnten Lösungen in Benzol oder Paraldehyd, wo sehr merklich das entgegengesetzte Verhalten eintritt (vgl. Waentig). Übereinstimmend mit Waentig fanden Stewart und Wright[1416]) in Alkohol eine Vergrößerung des Absorptionsvermögens mit zunehmender Verdünnung, eine Abweichung vom Beerschen Gesetz, die sie als normale bezeichnen (vgl. auch [1459])). Entgegengesetztes Verhalten („abnorme Abweichung") zeigen die wässerigen Jodlösungen, während in 80proz. Alkohol sich die beiden Wirkungen kompensieren. Normale Abweichungen konnten Ley und Engelhardt[1415]) für frischbereitete violette Lösungen in Hexan und Chloroform im Ultraviolett feststellen. Benzollösungen folgen für alle Wellenlängen dem Beerschen Gesetze (Plotnikow[1459])), CCl_4-Lösungen nur für 436 $\mu\mu$[1459]), nicht aber für 405 bis 408 $\mu\mu$[1461]).

Zur Erklärung der vorstehend angeführten Farbenunterschiede bei Jodlösungen nahmen Gautier und Charpy, Wiedemann, Ebert[331]) und andere Autoren eine verschiedene Polymerisation des Jods in den verschiedenen Lösungsmitteln an, und zwar sollten in den violetten Lösungen, die ja weitgehende Analogie mit Joddampf zeigen, J_2-Molekeln, in den braunen dagegen J_4- und höhere Molekeln bestehen. Auch Krüss und Thiele folgerten dies aus ihren optischen Untersuchungen, jedoch widersprachen dieser Annahme ihre kryoskopischen Versuche.

Auf Grund der mittlerweile weiter ausgebildeten osmotischen Methoden der Kryoskopie und Ebullioskopie wies dann Beckmann[340]) nach, daß ein Unterschied der Molekulargröße des gelösten Jods in den verschieden gefärbten Jodlösungen innerhalb der Fehlergrenze nicht bestehe, daß vielmehr in den verschiedensten Lösungsmitteln Jod als J_2 gelöst sei. Dem schienen die Ergebnisse von Gautier und Charpy, Paternò und Nasini[333]), M. Loeb[334]) und Oddo und Serra[335]) zu widersprechen, die eine Molekulargröße bis zu J_4 gefunden zu haben glaubten. Infolgedessen wiederholte Beckmann seine Versuche in Gemeinschaft mit Stock[336]), wobei die Fehler der ebullioskopischen Methode durch Anbringung eines Korrektionsgliedes für die Flüchtigkeit des verdampfenden Jods eliminiert und die Befunde auch durch kryoskopische Versuche bestätigt wurden. Für Benzol lieferten sowohl die Gefrierpunktsmessungen von Gautier und Charpy wie die von Beckmann zu hohe Werte des Molekulargewichts. Beckmann und Stock konnten diese

Abweichung auf Bildung einer festen Lösung zwischen Jod und Benzol beim Ausfrieren zurückführen (vergl. S. 392). So ergab sich für Benzol:

Konzentration des Jods in Proz.	Molekulargewicht gefunden	korr. (für Bildung der festen Lösung)	Beobachter
0,5599	256	—	Paternò u. Nasini
0,836	299	—	"
0,914	354	230	Beckmann u. Stock
1,98	330	—	Gautier u. Charpy
2,0536	333	—	Paternò u. Nasini
2,16	348	—	Gautier u. Charpy
2,69	345	224	Beckmann u. Stock
7,665	359	231	"
—	250—353	—	Krüss u. Thiele

Für Jod in p-Xylol, Äthylbromid, Bromoform, Naphthalin, Eisessig und Urethan fanden Beckmann und Stock ebenfalls normale Werte, ebenso J. Hertz[337]) für Lösungen von Jod in Naphthalin, und Beckmann und Waentig[1362]) in Pyridin, vgl. S. 386. Die anomalen Werte von Ostromisslensky[338]), J_5 in o-Nitrotoluol, und von Krüss und Thiele für Eisessig (276 bis 335) scheinen durch Fehler entstellt zu sein; die Versuche von Paternò und Nasini über Jod in Eisessig (196 bis 254) sind wegen der geringen Konzentration und Erniedrigung nicht genügend genau (Beckmann[332])).

Nach der ebullioskopischen Methode ergeben sich die Molekulargewichte M (korr.) nach der von Beckmann[332, 336]) gegebenen Formel:

$$M = \frac{(1-\alpha)\,k\,g}{\Delta},$$

in der g die Konzentration des Jods in Gramm auf 100 Gramm der ursprünglich vorhandenen Lösung, M sein Molekulargewicht, α den Verteilungsquotienten des Jods zwischen Dampfraum und siedender Lösung, k die molekulare Siedepunktskonstante für 100 g Lösungsmittel und Δ die Siedepunktserhöhung bedeutet. Die Größe α wurde von Beckmann, Liesche und Gabel[332]) genau ermittelt. Vgl. die nebenstehende Übersicht.

Die ohne Rücksicht auf die Verdampfung des Jods berechneten (unkorrigierten) Molekulargewichte sind zwar vielfach zu hoch, lassen aber dennoch den Schluß auf normalen Molekularzustand, J_2, des Jods in den erwähnten Lösungen zu, denn sie ergeben sich fast immer unabhängig von der Konzentration, was nach Nernst[347]) nur dann möglich ist, wenn das Jod in der Lösung und im Gasraum die gleiche Dampfdichte besitzt; nun beträgt letztere bei niedrigen Temperaturen nach allen bisherigen Messungen J_2, auch im Wasserstoffgas und Chloroformdampf (Thiele[222])), so daß auch von diesem Gesichtspunkte aus Jod als J_2 gelöst erscheint. Die von Oddo und Serra ohne Korrektion ermittelten Molekulargewichte stimmen in den meisten Fällen mit denen Beckmanns überein, zeigen aber manchmal geringere, sich dem wahren (korr.) Molekulargewichte nähernde Werte, was auf Beobachtungsungenauigkeiten zurückzuführen sein dürfte.

Mit den Befunden Beckmanns und seiner Mitarbeiter decken sich auch die von Nernst[348]) auf Grund seiner Methode der auswählenden Löslichkeit gefundenen Molekulargewichtswerte (222 bis 280), bestimmt durch Veränderung

Übersicht über die ebullioskopischen Messungen an Jodlösungen.

Lösungsmittel	Farbe d. Lösung	g	α	M (unkorrigiert)	M (korr.)	Beobachter
Phosgen	—	0,395—0,763	—		264	Beckmann u. Junker[339])
Tetrachlorkohlenstoff	blauviolett	1,147—3,87	0,318	369	251,6	Beckmann, Liesche u. Gabel
″	″	1,040—6,001	—	370—382	233—241	Beckmann u. Stock
Benzophenon	rotviolett	0,739—3,21	—	—	246—262	″
Schwefelkohlenstoff	violett	6,4664—11,078	—	243—238	—	Oddo u. Serra
″	″	1,268—15,25	—	251—272	—	Beckmann[340])
″	″	—	—	258—321	—	Krüss u. Thiele
″	″	1,971—4,382	—	258,5—261,9	—	Sakurai[1186])
Chloroform	rot	0,947—3,46	0,152	314,6	266,8	Beckmann, Liesche u. Gabel
″	″	0,8—5,26	—	325—316	237—231	Beckmann u. Stock
Benzol	″	1,81—5,87	0,144	294	252	Beckmann, Liesche u. Gabel
″	″	2,055—5,080	—	354—335	251—238	Beckmann u. Stock
″	″	6,8997—9,2496	—	276—273	—	Oddo u. Serra
Äthylchlorid	″	1,547—6,278	—	321—327	209—213	Beckmann u. Stock
″	″	0,99—3,96	—	—	253	Beckmann u. Junker
Benzyl	″	1,5?—4,7	—	252—267	—	Beckmann
Thymol	rotbraun	1,67—4,18	—	230—260	—	Beckmann
Äthylacetat	braun	1,45—5,037	0,121	—	245	Beckmann, Liesche u. Gabel
Methylacetat	″	1,955—10,79	—	—	253	″
Methylal	″	1,435—4,95	0,014	237—253	216—231	Beckmann u. Stock
Methylalkohol	″	4,151—13,74	—	193—213*)	261—288	″
Äthylalkohol	″	3,217—11,85	—	342—334	241—235	″
″	″	1,8488—10,175	—	205,7 273	—	Oddo u. Serra
Äthyläther	″	2,321—15,95	—	235—256*)	—	″
″	″	1,009—3,886	—	261,6—255,0	—	Sakurai
Aceton	″	1,931—8,77	—	213—203*)	225—214	Beckmann u. Stock

*) Diese Werte dürften durch chemische Einwirkung des Jods auf das Lösungsmittel entstellt sein.

der Löslichkeit von Äther in Wasser bei Zusatz von Jod. Die gleichen Ergebnisse lieferten auch die von Biddle[349]) mit Hilfe eines Differentialmanometers direkt gemessenen Dampfdruckerniedrigungen von Schwefelkohlenstoff und Äther durch gelöstes Jod. Es ergab sich bei 15° C:

	k	f—f′	*M*
in Äther	0,07139	7,3 bis 7,5	247,5 bis 250
in CS_2	0,08115	5,4 „ 5,8	240 „ 257,8,

wo k das Verhältnis der Menge des gelösten Jods zu der des Lösungsmittels und f—f′ die Dampfdruckerniedrigung in mm Hg bedeutet. Die älteren Bestimmungen der Dampfdruckerniedrigung durch M. Loeb[334]) ergaben infolge von Ungenauigkeit zu hohe Werte des Molekulargewichts. Direkte Bestimmungen des osmotischen Druckes P von Jod in Alkohol durch Biddle lieferten gleichfalls nahezu normale Werte:

g Jod/l	t ⁰	P mm Hg	*M*
3,98	+ 12⁰	265,1	266,8
4,14	17	260,3	287,6
4,14	17	277,8	269,5

Durch diese verschiedenartigen, sich gegenseitig stützenden Bestimmungen erscheint somit sichergestellt, daß die Farbenverschiedenheit der Jodlösungen nicht auf Polymerisierung des Jods zurückzuführen ist; demzufolge suchen Beckmann und Stock die Ursache der Ungleichheit der Färbung in der Bildung von Additionsverbindungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel, womit die Konstanz des Wertes α (vgl. die Formel S. 382) sowohl bei violetten wie bei braunen Lösungen nicht im Widerspruch steht, da sie nach Nernst auch im Falle der Bildung von Verbindungen durch das Massenwirkungsgesetz direkt gefordert wird. Die Abhängigkeit der α-Werte von der Farbe der Lösung ließ es naheliegend erscheinen, daß der wechselnde Partialdruck des Jods durch die Bildung von Verbindungen bedingt sei. Für diese Annahme spricht auch der Umstand, daß der Partialdruck des Jods in verschiedenen Lösungsmitteln von annähernd gleichem Siedepunkt bei gleicher Konzentration des Jods (1 g auf 100 g Lösungsmittel) nicht der gleiche ist, was bei einem gewöhnlichen Lösungsvorgange zu erwarten wäre:

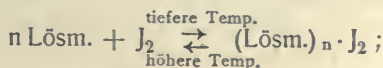
Lösungsmittel	Siedepunkt	Partialdruck d. Jods mm Hg
I. CCl_4 (Violett) . . .	77⁰	2,81
Benzol (Rotviolett) .	84	2,20
Äthylalkohol (Braun)	78	2,28
II. $CHCl_3$ (Violett) . .	61	2,05
Methylalkohol (Braun)	66	1,90

Obwohl die Tabelle zeigt, daß der Partialdruck bei den violetten Lösungen zum Teil größer ist als bei den braunen, darf man hieraus nicht auf eine Beziehung zwischen Farbe und anziehender Kraft des Lösungsmittels schließen, da z. B. Benzollösungen trotz ihrer roten Färbung den gleichen Partialdruck ergeben wie die nur wenig tiefer siedende braune Lösung in Äthylalkohol (Beckmann und Stock[336])); Benzollösung wäre danach den „braunen“ Lösungen zuzurechnen (vgl. auch S. 387).

Zugunsten der Beckmannschen Auffassung sprechen auch Versuche von Stroeholm[299]). Es wurde die Löslichkeit von freiem Jod, sowie die Jodabgabe eines dissoziierenden Polyjodids, $(CH_3)_4NJ_9$, einmal im reinen Lösungsmittel und dann nach Zusatz kleiner Mengen solcher Flüssigkeiten bestimmt, die Jod mit brauner oder violetter Farbe lösen. Bewirken diese Zusätze nur eine physikalische Modifikation des Lösungsmittels, so muß zwischen den Sättigungskonzentrationen über reinem Jod und Enneajodid, das sich ja wie eine weniger lösliche Modifikation von Jod verhält, Proportionalität bestehen. Im anderen Falle (Bildung einer Additionsverbindung) wird eine Änderung des Verhältnisses eintreten und zwar in dem Sinne, daß der löslichere Stoff eine geringere Löslichkeitszunahme zeigt, da nur unzulängliche Mengen von Lösungsmitteln für die Solvatbildung zugegen sind. Dies wurde für mit brauner Farbe lösende Flüssigkeiten in der Tat durch den Versuch bestätigt, während Zusätze violett lösender Stoffe das Verhältnis innerhalb der Versuchsfehler ungeändert ließen.

Die Existenz von Additionsverbindungen ist schließlich mit Hilfe der kryoskopischen Methoden direkt nachzuweisen, wie dies Hantzsch gelegentlich einer Arbeit mit Denstorff[350]) gezeigt hat. Fügt man nämlich einem Lösungsmittel steigende Mengen eines zweiten zu, so ergibt sich entsprechend der Molenzahl des Zusatzes eine gewisse Gefrierpunktsdepression, die zwar mit der theoretischen unter Umständen nicht identisch zu sein braucht, bei der aber jedenfalls die prozentische Abweichung vom theoretischen Werte einen stetigen Gang zeigt, wenn die zweite Komponente mit der ersten keine Verbindung bildet. Da innerhalb einer gewissen Verdünnung für die Gefrierpunktserniedrigung nur die Molzahl maßgebend ist, so kann von einem gewissen Punkt anstatt eines weiteren Zusatzes einer zweiten Komponente ein solcher einer dritten Komponente erfolgen, ohne daß der Gang eine wesentliche Änderung zeigen würde. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn die zweite und dritte Komponente gegeneinander indifferent sind. Bilden sie jedoch Verbindungen miteinander, so wird sich eine plötzlich sprunghafte Änderung der erwähnten Abweichung zeigen, ein Fall, der nach Hantzsch eintritt, wenn zu einem indifferenten Lösungsmittel zuerst Dimethylpyron und dann Jod zugesetzt wird. Da Dimethylpyron Jod mit brauner Farbe löst und mit diesem ein isolierbares Additionsprodukt $C_7H_8O_2 \cdot J_n$ gibt, so war damit zum erstenmal die Existenz einer solchen Additionsverbindung in den braunen Jodlösungen nachgewiesen. Die Konstitution der Jodätherverbindung dürfte dieselbe sein, wie bei dem von Schützenberger[351]) beschriebenen Additionsprodukt von Brom und Äther. Waentig konnte eine Jodpyridinverbindung, $Py \cdot J_2$, isolieren, deren Bildung nahezu quantitativ vor sich geht. Vollkommen parallel zu den beschriebenen kryoskopischen Versuchen konnte er die Bildung dieser Verbindung (sowie anderer) auch optisch verfolgen.

Beim Zusatz gewisser organischer Stickstoffäther zu violetten Jodlösungen werden diese in braune verwandelt; bei Zugabe hinreichender Lösungsmittelmengen dissoziieren die entstandenen Additionsverbindungen aber wieder und die Lösung wird violett, was auch durch Erwärmung zu erreichen ist (Beckmann[1323])). Wie Lachmann[318]) auf Grund anderer Überlegungen (s. w. u.), so schließt hieraus auch Hantzsch auf die Existenz eines Gleichgewichts:



$$\text{n Lösm.} + J_2 \underset{\text{höhere Temp.}}{\overset{\text{tiefere Temp.}}{\rightleftarrows}} (\text{Lösm.})_n \cdot J_2 \, ;$$

was die Frage nach seiner Umkehrbarkeit anlangt, so ist es wohl gelungen, Lösungen vom braunen Typus durch Temperatursteigerung umkehrbar in violette zu verwandeln; hingegen ist die Umwandlung violetter Lösungen in braune etwa vom Typus der alkoholischen Lösungen nur in einem einzigen Falle, bei Paraffinöl, geglückt. Der Grund hierfür liegt einerseits in der durch den Gefrierpunkt des Lösungsmittels sowie durch die geringe Löslichkeit bei tiefen Temperaturen gezogenen Abkühlungsgrenze, anderseits in der geringen Reaktionsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen (Waentig).

Nach der erwähnten Methode von Hantzsch hat Waentig die auf eine Bildung von Additionsprodukten hinweisende abnorme Gefrierpunktserniedrigung (scheinbare Erhöhung des Molekulargewichts) untersucht, die bei Zusatz eines braunlösenden Lösungsmittels und von Jod zu einem gegen beide indifferenten Lösungsmittel erfolgt. Bei Zusatz violett lösender Stoffe war das gefundene Molekulargewicht stets nahe dem berechneten. Ähnliche Versuche rühren auch von Hildebrandt und Glascock[352]) her. Diese Autoren gelangten für die Gleichgewichtskonstanten $k = \frac{c}{c_1 c_2}$, bzw. $\frac{c}{c_2 \sqrt{c_1}}$, wo c_1 und c_2 die Konzentrationen der Komponenten, c die der Additionsverbindung in Molen/l bedeuten, zu folgenden Werten:

$C_2H_5OH + J_2 \rightleftarrows C_2H_5OH \cdot J_2$	in CCl_4	$k = 1{,}23$	bei 25^0 C
	in CS_2	$= 1{,}26$	
$C_6H_5NO_2 + J_2 \rightleftarrows C_6H_5NO_2 \cdot J_2$	in CCl_4	$= 0{,}19$	
$\frac{1}{2}(CH_3COOH)_2 + J_2 \rightleftarrows CH_3COOH \cdot J_2$	in CS_2	$= 0{,}37$	
$CH_3COOC_2H_5 + J_2 \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 \cdot J_2$	in CS_2	$= 0{,}51$	
	in CCl_4	$= 0{,}49$	
	in $CHCl_3$	$= 0{,}53$.	

Die Additionswärme beträgt im letzten Fall zwischen 12^0 und 28^0 3060 cal. Die Methode bestand darin, daß die Durchlässigkeit violetter Lösungen (die fast alles blaue Licht durchlassen) für diese Lichtstrahlengattung bei Zusatz gemessener Mengen eines braunlösenden (aktiven) Stoffes mit einer braunen (nicht näher bezeichneten) Standardlösung verglichen wurde, unter der Annahme, daß sich bei der Bildung der Verbindung stets nur eine Molekel Lösungsmittel auf 1 J_2 beteilige. Die weiteren Annahmen der Verfasser erscheinen Waentig besonders im Hinblick auf das komplizierte Jodpyridingleichgewicht der Form



$$J_2 + Py_2 \rightleftarrows J_2 \cdot Py + Py \rightleftarrows J_2 \cdot Py_2$$

zu wenig begründet, so daß er den obigen Konstanten einen zwar charakterisierenden, doch nur qualitativen Wert zuschreibt (vgl. jedoch[1365])).

Das Vorhandensein von Additionsprodukten hat Waentig auch durch Bestimmung der Lösungsmittelpartialdrucke siedender konzentrierter Lösungen festgestellt. Nach der von Dolezalek[353]) gegebenen Theorie gilt für den Fall, daß Lösungsmittel und gelöster Stoff nicht miteinander reagieren:

$$p = p_0 \cdot \frac{1}{1+\nu}, \qquad \pi = \pi_0 \cdot \frac{\nu}{1+\nu},$$

wo p und π die Partialdrucke der Komponenten in der Lösung, p_0 und π_0 die Dampfdrucke der reinen Komponenten und ν die Zahl der auf 1 Mol der ersten Komponente vorhandenen Mole der zweiten bedeuten. Man kann also aus ν und den Partialdrucken die Dampfdrucke der reinen Komponenten bei der gleichen Temperatur berechnen. Bei den violetten Lösungen

des Jods in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ergaben sich so Werte für die Dampfdrucke der reinen Lösungsmittel, die mit den direkt gemessenen gut übereinstimmten oder sie (bei höheren Jodkonzentrationen) nur wenig überstiegen. Dagegen waren bei den braunen Lösungen in Äther und Benzol die berechneten p_o-Werte erheblich zu groß. Es entspricht dies nach der Dolezalekschen Theorie dem Verhalten solcher Lösungen, in denen eine Addition der Komponenten stattfindet, da in diesem Falle das Verhältnis der gemessenen Partialdrucke zum Molenbruch größer sein muß, als der für die betreffende Temperatur ermittelte Dampfdruck der reinen Komponente. Für quantitative Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten nach dieser Methode sind indes die vorliegenden Beobachtungen nicht genau genug.

Auch der Unterschied zwischen dem Molekularvolumen des in verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Jods gegenüber dem des flüssigen Jods (Extrapolationswert 58,5 ccm bei 18°) weist deutlich auf Solvatbildung hin. Während nämlich das Molekularvolumen eines sich „normal" verhaltenden, gelösten Stoffes (z. B. von Naphthalin) nur geringfügige, vom inneren Druck und der Kompressibilität des betreffenden Lösungsmittels abhängige Änderungen zeigt, sind die Molekularvolumunterschiede zwischen gelöstem und flüssigem Jod in verschiedenen Lösungsmitteln zu bedeutend, als daß sie durch die genannten Faktoren allein bedingt sein könnten. So erfährt unter den von Dawson[1363]) untersuchten 15 Lösungsmitteln das Molekularvolum des flüssigen Jods in Nitrobenzol (violette Lösung) einen Dilatation von 8,7 ccm, in Äthyläther (braune Lösung) eine Kontraktion von 8,0 ccm. Da nach Dawson Solvatbildung unter Kontraktion vor sich geht, letztere in ätherischen Lösungen überdies von derselben Größenordnung ist wie bei Jodbindung zu Trijodid in Nitrobenzol[1364]) (vgl. S. 448), so sprechen diese Tatsachen deutlich zugunsten von Jodadditionsverbindungen in braunen Lösungen.

Auch Viskositätsmesssungen stehen mit der Annahme von Additionsverbindungen im Einklang. Für die roten (Benzol) und braunen Lösungen (Alkohol, Äther) ist der von gleichen Jodmengen in gleichen Volumina der Lösungsmittel erzeugte Viskositätszuwachs größer als in violetten. Es deutet dies auf eine Verminderung der Molekelzahl, also Bildung größerer Molekeln in den braunen Lösungen hin (Pomilio[1455])).

Mit der Annahme eines Additionsgleichgewichts sind auch die früher angeführten optischen Befunde sehr gut vereinbar. Diejenigen Lösungen, deren Spektren sich am meisten von dem des Joddampfes entfernen, das sind die „braunen" Lösungen, werden am meisten Additionsverbindungen enthalten. Temperatursteigerung bewirkt eine Abnahme der relativen Menge der Additionsverbindung und eine Zunahme der relativen Menge freien Jods, wodurch eine Abnahme der Absorption im brechbareren Teile des sichtbaren Spektrums und im Ultraviolett bedingt wird, entsprechend der größeren Durchlässigkeit des freien Jods in diesen Gebieten, und eine Zunahme der Absorption im langwelligen Teil des Spektrums, entsprechend der geringeren Durchlässigkeit des freien Jods in diesem Gebiet. Temperaturabnahme wirkt im entgegengesetzten Sinne. Diejenigen Lösungen, denen ein Absorptionsgebiet im mittleren Teil des sichtbaren Spektrums eigen ist (violette Lösungen), nähern sich also beim Erhitzen der Farbe des freien Jods, entfernen sich dagegen beim Abkühlen immer weiter von diesem Zustande.

Aus der Temperaturveränderlichkeit der Farbe sowohl bei violetten als

auch bei braunen Lösungen geht hervor, daß wahrscheinlich bei sämtlichen untersuchten Lösungsmitteln Additionsverbindungen in temperaturempfindlichem Gleichgewicht bestehen. Die Temperaturempfindlichkeit der violetten Lösungen scheint jedoch größer als die der „braunen“ zu sein, wahrscheinlich, weil hier bei Temperaturerniedrigung der relative Zuwachs an Additionsverbindungen ein größerer ist.

Gegen die Voraussetzung einer Zunahme der Additionsverbindungen mit sinkender Temperatur wendet McIntosh[1372]) ein, daß beim Abkühlen von Jodlösungen in Alkohol oder Aceton auf —80° oder —90° keine Additionsverbindungen ausgeschieden werden, sondern nur Jod, das unter Umständen etwas ausgefallenes Lösungsmittel enthalten kann, und ist der Ansicht, daß die van't Hoffsche Gleichung bei der negativen Lösungswärme des Jods in den meisten organischen Lösungsmitteln eine Abnahme der Additionsverbindungen mit sinkender Temperatur verlangt; doch ist demgegenüber zu bemerken, daß die fragliche Temperaturabhängigkeit nicht mit der Lösungswärme, sondern mit der (jedenfalls geringen) Reaktionswärme des Additionsvorganges zusammenhängt, die gewiß nicht imstande ist, die beträchtliche Lösungswärme zu überkompensieren.

In vollem Einklang mit den aus den optischen Versuchen abgeleiteten Folgerungen stehen die Versuche von Hantzsch und Vagt (vergl. S. 377), die aus Löslichkeitsbestimmungen und Verteilungsversuchen folgerten, daß der Verteilungsquotient zwischen zwei Flüssigkeiten, von denen die eine Jod mit brauner, die andere mit violetter Farbe löst, bei geringerer Konzentration eine Verschiebung zugunsten des braun lösenden Stoffes erfährt, während er zwischen zwei violett lösenden Mitteln unverändert bleibt. In der Tat ist das Verhältnis $J_{\text{Äther}} : J_{CS_2} = 1{,}25$ bei höheren, 1,6 bei geringeren Konzentrationen. Da in violett lösenden Mitteln eine Polymerisation des Jods ausgeschlossen erscheint, kann dies nur dadurch erklärt werden, daß infolge Verarmung an aktiver Masse in der stärker konzentrierten braunen Lösung der Bruchteil des an das Lösungsmittel gebundenen Jods geringer ist als in der schwächeren. Mit der Temperatur zeigt der Verteilungsquotient eine starke Abnahme zuungunsten der braunen Lösung, die durch den Zerfall der Additionsverbindungen erklärlich wird.

Dasselbe folgt auch aus den Verteilungsversuchen von Landau[665]), S. 377. Wie schon Hantzsch und Vagt betont haben, ist der Verteilungskoeffizient zwischen zwei „aktiven“ Lösungsmitteln von der Konzentration nahezu unabhängig, da hier eine fast gleich starke Bindung des Jods durch das Lösungsmittel erfolgt (vergl. die Versuche über das System Glycerin-Jod-Äther), was Landau auf Grund seiner Versuche über das System Äther-Jod-Äthylenglykol bestätigt. Gleiches gilt auch von der Verteilung von Jod zwischen „inaktiven“ Lösungsmitteln, z. B. zwischen Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Was den Einfluß der Natur des Lösungsmittels betrifft, so hat Vaubel[293]) darauf hingewiesen, daß vor allem O-, N- und S-haltige Lösungsmittel braune Lösungen geben; gerade diese Elemente sind imstande, auch in höheren Wertigkeitsstufen aufzutreten, sie sind polyvalent (Walden) und daher befähigt, Additionsverbindungen zu liefern. Hantzsch und Denstorff[350]) sowie Stewart und Wright[1416]) schreiben die Bildung des Dimethylpyronjodids der Vierwertigkeit des Sauerstoffs (Oxoniumverbindungen) zu, die auch bei Äther und den organischen Säuren, Estern, Alkoholen, Aldehyden und

Ketonen die entscheidende Rolle spielen dürfte. Lachmann[318]) betont den im allgemeinen „ungesättigten" Charakter der aktiven Lösungsmittel, während die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe, ihre Halogenderivate, die Nitroverbindungen und Schwefelkohlenstoff violette Lösungen bilden. C_2Cl_4 und die Chloressigsäuren sowie das Chloral bilden jedoch Ausnahmen. Die Verhältnisse liegen also keineswegs einfach; offenbar sind es Konstitutionseinflüsse mannigfacher Art, die für die Affinitätsbeziehungen zwischen Jod und seinen Lösungsmitteln maßgebend sind.

Amann[1472]) weist darauf hin, daß, sollen sich Additionsverbindungen überhaupt bilden, die Affinität der Jodmolekeln zu den Flüssigkeitsmolekeln größer sein muß, als die der letzteren untereinander. In stark assoziierten Flüssigkeiten wird sich daher das Jod in echter Lösung befinden, in schwächer assoziierten dagegen labile Additionsprodukte liefern.

Endlich sei hier noch erwähnt, daß violette und braune Jodlösungen auch in ihrem chemischen Verhalten Unterschiede zeigen. So fanden Gautier und Charpy[354]), daß sie sehr verschieden auf Bleiamalgam einwirken. Beckmann und Stock haben darauf hingewiesen, daß die größere Löslichkeit des gebildeten HgJ_2 in dem braunlösenden Mittel von Bedeutung für den Verlauf der Reaktion ist, indem dieses bei größerer Löslichkeit der Reduktion durch Hg entzogen wird, und so vor allem gelbes PbJ_2 entsteht, während andernfalls sich vorwiegend grünes Hg_2J_2 bildet. Neuerdings gibt Carcano[355]) an, daß violette Lösungen die Haut nicht angreifen, wohl aber braune.

Durch die Annahme von Additionsverbindungen sind wohl die bisher angeführten, nicht aber sämtliche experimentellen Tatsachen zu deuten. So z. B. werden hierdurch zwar die „normalen" Abweichungen vom Beerschen Gesetz (vgl. S. 381) erklärt; doch besteht nach Waentig insofern ein Widerspruch, als in der Mehrzahl der Fälle das Absorptionsverhältnis im Grün mit sinkender Jodkonzentration zunimmt, was auf ein Anwachsen der relativen Menge der Additionsverbindung mit sinkender Jodkonzentration schließen ließe. Dann müßte aber auch infolge dieser Zunahme das Absorptionsverhältnis im Blau abnehmen, was mit Ausnahme von Benzol, wo annähernde Konstanz herrscht, nirgends der Fall ist. (Bei Pyridin ist umgekehrt eine Abnahme des Absorptionsverhältnisses im Grün und Blau zu konstatieren.) Waentig führt dies auf eine elektrolytische Dissoziation des Jods in der Lösung zurück, die nach seinen Versuchen nicht unbeträchtlich ist. Hierfür spricht auch der Umstand, daß Lösungsmittel mit geringen Dielektrizitätskonstanten, die also geringen Additionsgrad und keine meßbare Leitfähigkeit besitzen, relativ große Konstanz des Absorptionsverhältnisses zeigen. Nach Bruners Untersuchungen an Nitrobenzollösungen (vgl. S. 373) könnte die Leitfähigkeit vielleicht einem Feuchtigkeitsgehalte zuzuschreiben sein. Die im folgenden besprochenen Tatsachen dürften aber diese Verhältnisse besser erklären.

Allen bisher angeführten Tatsachen liegt die stillschweigende Annahme zugrunde, daß man es in den „violetten" und in den „braunen" Lösungen mit echten Lösungen, d. h. homogenen, molekulardispersen Systemen zu tun habe. Dies trifft jedoch, wie Amann (vgl. den Abschnitt „Kolloidchemie des Jods") gezeigt und ausführlich erörtert hat[1472]), nicht allgemein zu. Vielmehr stellte er fest, daß das Jod mit einigen Lösungsmitteln Pseudolösungen mit kolloider Phase bildet, und manche von diesen, sowie einige echte Lösungen bei intensiver Bestrahlung eine Lichtempfindlichkeit zeigen, die sich durch das

Auftreten einer kolloiden Phase (Photophase) oder in einer Farbänderung (Phototropismus) oder in einer Adsorption ursprünglich vorhandener oder durch Lichtwirkung entstandener Mizellen an festen Körpern und darauffolgende Veränderung von Farbe und Aussehen der adsorbierten Mizellen kund tun kann. Dieser Photoeffekt ist in manchen Fällen umkehrbar oder vielleicht auch nur pseudoreversibel.

Durch die Anwesenheit einer kolloiden Phase scheinen die Molekulargewichtsbestimmungen nach osmotischen Methoden nur wenig beeinflußt zu werden. Nicht ausgeschlossen erscheint es aber, daß die Löslichkeitswerte und Verteilungskoeffizienten öfters hierdurch beeinflußt sind. Hierauf wäre auch die von Arctowski[295]) bei der Ermittelung der Löslichkeit von Jod in CS_2 gefundene Tatsache zurückzuführen, daß die Löslichkeitskurve Knicke zeigt, wenngleich die Erscheinung, daß die Löslichkeiten nicht in einfachem Verhältnis zu den Dampfdrucken stehen, auch durch die Annahme von Additionsverbindungen gedeutet werden kann. Die gleiche Erklärungsmöglichkeit bietet sich nach Amann für die S. 376 angeführten Tatsachen an Stelle der Jakowkinschen Annahme der Polymerisation, auch könnte von demselben Gesichtspunkte aus die von Beckmann[332]) gemachte Beobachtung betrachtet werden, daß bei CCl_4 und $CHCl_3$, die ein geringes Lösungsvermögen für Jod besitzen, die α-Werte (vgl. S. 383) mit steigender Konzentration abnehmen.

Weitgehend werden Farbe und Absorptionsvermögen der Lösungen durch den Photoeffekt beeinflußt, der auf einer Verschiebung des Gleichgewichts zwischen echt gelöstem und kolloidem Jod, sei dieses nun frei oder gebunden, beruht. In den lichtempfindlichen (violetten) Lösungen bewirkt Licht durch Ausbildung der Photophase ähnliche Erscheinungen wie Abkühlung, nämlich eine schwache, aber ausgesprochene Verschiebung der Absorptionsbanden nach dem violetten Ende des Spektrums, wie folgende Zahlen zeigen:

Lösungsmittel	Stellung der Absorptionsbanden ($\mu\mu$)	
	vor der Belichtung	nach der Belichtung
Chloroform	I. 551—(506)—472 II. von 421 abwärts	I. 551—(486)—447 II. von 404 abwärts
Toluol	I. 559—(571)—479 II. von 418 abwärts	I. 566—(496)—453 II. von 406 abwärts

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Schwerpunkte der Banden.

Bei Toluol wird diese Erscheinung sogar subjektiv sichtbar. Es herrscht also in derartigen Lösungen bei intensiver Lichtwirkung der braune, bei Dunkelheit der violette Typus vor. Ein ungenügender Lichtschutz ruft daher Unregelmäßigkeiten im Absorptionsspektrum hervor, wie Waentig bei Chloroform selbst beobachtet hat, und hierin liegt auch der Grund für die großen Verschiedenheiten, die zwischen den optischen Befunden von Waentig einerseits und Ley und Engelhardt andererseits bestehen (vgl. S. 380). Von den Ergebnissen Waentigs bezüglich der Temperaturabhängigkeit des Additionsgleichgewichts scheint sicher zu stehen, daß bei Abkühlung eine Verschiebung der Absorptionsbande nach dem brechbareren Ende, bei Erwärmung nach der entgegengesetzten Seite erfolgt. Doch wird in vielen Fällen der thermische Effekt durch Bildung einer optisch entgegengesetzt wirkenden Photophase kompliziert sein. Dazu kommt noch, daß die Photophase selbst eine ausgesprochene Temperaturabhängigkeit besitzt. Sie kann nur so lange

neben der flüssigen Phase bestehen, als sie in dieser unlöslich ist; mit steigender Temperatur nimmt aber die Löslichkeit im allgemeinen zu, so daß dann die Photophase entweder verschwindet oder bei Bestrahlung nicht mehr auftritt. Ein derartig verwickelter Fall liegt bei der Lösung in $POCl_3$ vor.

Was die Natur der kolloiden Phase betrifft, so dürfte sie in jenen Fällen, wo sie aus freiem Jod besteht (in Benzol oder dessen Homologen, $CHCl_3$, CS_2 und $POCl_3$), durch Polymerisation aus echt gelöstem Jod entstanden sein. Sonst aber scheint diese kolloide Phase aus Additionsverbindungen des Jods mit dem Lösungsmittel zu bestehen; denn gerade die braunen, an solchen Verbindungen reichen Lösungen enthalten von Anbeginn zahlreiche Mizellen, deren Aussehen von der Natur des Lösungsmittels abzuhängen scheint. Doch ist die Möglichkeit, daß in gewissen Lösungen die kolloiden Phasen aus freiem, unter Lichteinfluß dispergiertem Jod gebildet sind, nicht ausgeschlossen. Auch dürften manchmal (vielleicht bei KJ_3-Lösungen) in den kolloiden Phasen Adsorptionsverbindungen variierender Zusammensetzung des Jods mit dem Lösungsmittel oder vorhandenen Ionen vorliegen.

Als Ursache des Auftretens der Photophase betrachtet Amann die „photolytische Reduktion" der vorhandenen Additionsverbindungen zu freiem Jod oder jodreicheren (und daher auch unlöslicheren) Additionsverbindungen.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß in Jodlösungen einerseits echt gelöstes Jod in freiem Zustande und in gebundenem als Additionsverbindung, andererseits kolloides Jod in freiem Zustande, in Form von Adsorptionsverbindungen wechselnder Zusammensetzung und gebunden in Form polymerisierter Additionsverbindungen vorliegt, und daß manche Jodlösungen auch mikroskopische, suspendierte Jodpartikeln enthalten.

Flüssiges Jod als Lösungsmittel. Flüssiges Jod hat wie Brom die Eigenschaft, eine Reihe von Salzen und Metalloidverbindungen aufzulösen.

Molekulare Gefrierpunktskonstante:

204° als Mittel der Messungen an SnJ_4, Sn, Sb, As (sämtlich als Jodide gelöst), HgJ_2 und CHJ_3 (Beckmann[357, 1493]).

213° bestimmt mit AsJ_3, PbJ_2, SnJ_4 und HgJ_2 (Olivari[1328]).

201,4° berechnet aus der Schmelzwärme 14,87 cal bei 114° C (Beckmann[1493]), vgl. S. 356.

Die Angaben von Timmermans[356]) (252°, 253°) erscheinen durch die neueren Messungen überholt.

Zn, Cd, Pb, Cu, Cr, Mn, Ni, Hg, sowie CaJ_2, SrJ_2, BaJ_2 sind in flüssigem Jod unlöslich[1493]).

Die Metalloidverbindungen haben in Jod normales Molekulargewicht. Jodide, insbesondere die der Alkalien[1493, 1496]), zeigen Neigung, sich zu polymerisieren oder Polyjodide zu bilden (vergl. S. 435). Die Molekulargrößen von Aluminium- und Eisenchlorid in Jod gelöst, wurden ebullioskopisch zu Al_2Cl_6 und Fe_2Cl_6 ermittelt. Schwefel besitzt in flüssigem Jod das Molekulargewicht S_8 (Olivari[358]), Beckmann[357])). Die polymeren Molekeln des Selens Se_{10} und Se_8 werden in konzentrierteren Lösungen zu Se_2, in verdünnteren Lösungen noch weiter aufgespalten, was auf eine größere Verwandtschaft des Selens zu Jod zurückzuführen ist (Beckmann, Olivari). Organische Stoffe zeigen höhere Molekulargewichte als die berechneten und eine Zunahme derselben mit der Konzentration, was Olivari durch die assoziierenden Eigenschaften des flüssigen Jods als Lösungsmittel und durch Bildung kom-

plexer Verbindungen des Jods mit den organischen Stoffen erklärt, wiewohl die Schmelzdiagramme oberhalb des eutektischen Punktes trotz der roten bis rotbraunen Farbe der Schmelzen keine Andeutung für die Bildung von Additionsverbindungen zeigen[1368]).

In flüssigem Jod gelöste Alkalijodide sind bei niedriger Konzentration nur wenig leitend. Lewis und Wheeler[163]) haben die Leitfähigkeit von Lösungen des Jodkaliums in Jod untersucht. Die Werte sind hier im Auszug angegeben, wobei $\varkappa$ die unmittelbar gemessenen, $\varkappa_{korr.}$ die für die Eigenleitfähigkeit des Jods korrigierten Leitwerte bedeuten:

C g KJ/100 g Jod	$\varkappa \cdot 10^4$		$\frac{\varkappa_{korr.}}{C}$	
	140°	160°	140°	160°
—	0,68	0,66 (?)	—	—
0,00991	1,14	1,07	0,0045	0,0041
0,0512	2,98	2,72	0,00450	0,00402
0,0729	3,99	3,66	0,00454	0,00413
0,123	7,06	6,56	0,00518	0,00479
0,461	54,1	51,5	0,0116	0,0110
1,12	275	269	0,0243	0,0239
1,53	420	—	0,0274	—
3,09	1130	—	0,0367	—
4,45	1770	—	0,0398	—
8,06	3120	—	0,0390	—
10,52	3550	—	0,0338	—
20,1	3830	—	0,0190	—
28,1	3950	—	0,0141	—

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit bei niederen Konzentrationen ist ähnlich wie bei Metallen negativ, bei höheren (von etwa 30 g KJ auf 100 g Jod angefangen) jedoch positiv, indem sich die Lösung in ihrer Zusammensetzung dem geschmolzenen Jodkalium nähert. $\varkappa$ wächst proportional der Konzentration, ja sogar rascher. Λ zeigt bei $C = 4{,}45$ ein Maximum und fällt dann wieder. Flüssiges Jod verhält sich sonach wie ein Lösungsmittel, dessen dissoziierende Kraft mit steigender Menge des gelösten Stoffes zunimmt. Vergl. auch [1328]).

Die molare Siedepunktserhöhung des Jods, bestimmt mit Sn, Bi, Sb (als Jodide gelöst) und SnJ_4, ist im Mittel $k = 105^0$ (Beckmann[357, 1496])); nach der Formel $k = \frac{0{,}02\, T_\sigma^2}{\lambda_\sigma}$ (λ_σ molare Verdampfungswärme beim Siedepunkt T_σ) berechnet sich $k = 99{,}7^0$, nach einer genaueren Formel[1496]) 103^0.

Feste Lösungen. Jod bildet mit einigen isomorphen Stoffen feste Lösungen, so mit Benzol, wie Beckmann und Stock[336]) bei der Untersuchung der kryoskopischen Anomalien von Jod-Benzollösungen gefunden haben (vergl. S. 382):

Mittlere Konz. der flüss. Lösung g Jod/100 g Benzol	Konz. der festen Lösung g Jod/100 g Benzol	Mittleres Verhältnis beider
3,392	1,279	0,377
2,587	0,925	0,336
0,9447	0,317	0,358

Die gesättigte feste Lösung von Jod in Hexahydrobenzol ist verdünnter als die in Benzol; der Verteilungskoeffizient zwischen fester und flüssiger Phase ist dementsprechend kleiner: 0,20. Die Lösungen in Benzol und Hexahydrobenzol behalten ihre rosaviolette Färbung selbst bei Abkühlung auf — 80° bei, während andere feste Jodlösungen durch ausgeschiedenes Jod grau gefärbt werden (Bruni und Amadori[179]). Auch aus einer Lösung von Jod in Äthylacetat scheiden sich bei tiefer Temperatur Mischkristalle aus (Mc Intosh[1372]).

Über feste Lösungen von Jod mit Metalloiden und Salzen vgl. w. u.

Über **Adsorption von Jod, Jodstärke** usw. siehe den Abschnitt „Kolloidchemie des Jods".

Chemisches Verhalten von Jod.

Jod besitzt große Reaktionsfähigkeit, steht jedoch darin hinter Brom und Chlor zurück. Mit einer Reihe von Metalloiden und Metallen vereinigt es sich direkt, wobei häufig eine Beschleunigung der Reaktion durch Belichtung zu bemerken ist.

Das Verhalten von Jod zu Wasserstoff ist unter „Jodwasserstoff", der allgemeine Charakter der Jodmetalloidverbindungen weiter unten erörtert. Ausführlicheres über die Verbindungen von Jod ist in diesem Handbuche meist bei den betreffenden anderen Elementen zu finden. Hier sei nur das folgende angeführt.

Sauerstoff wirkt selbst bei hoher Temperatur (500°) auf Jod nicht ein; in der Kälte auch nicht unter dem Einfluß von Sonnenlicht oder bei Gegenwart von Wasser (Berthelot[373]), dagegen unter dem Einfluß der elektrischen Entladung (Ogier[374]). Letztere Einwirkung, sowie die von Sementini[375]) beobachtete Bildung eines gelben Gases beim Zusammentreffen von Joddampf mit erhitztem Sauerstoff ist auf Ozonbildung durch den elektrischen Strom bzw. Erwärmung zurückzuführen. Nach Wehsarg[376]) vereinigen sich Jod und Sauerstoff bei 200 bis 300° selbst bei Gegenwart von Pt nicht miteinander. Dagegen erfolgt bei Einwirkung von Ra-Emanation auf Joddampf in Gegenwart von Luft Nebelbildung, was eine chemische Reaktion, wahrscheinlich Bildung von J_2O_5, anzeigt (S. Curie[1193]). Bezüglich des Verhaltens gegen Ozon vergl. S. 486.

Fluor vereinigt sich mit sehr trockenem Jod unter Feuererscheinung und Bildung von JF_5 (Moissan[377]). Über die Einwirkung von Brom und Chlor s. JBr, JCl und JCl_3. In verdünntem Chlorgas sendet festes Jod Elektronen aus, die sich im Elektroskop durch auftretende Leitfähigkeit des Gases kundgeben (Reboul[1353]). Mit Phosphor reagiert Jod in freiem Zustande oder in Schwefelkohlenstofflösung unter Bildung von PJ_3 und PJ_5, vergl. Darstellung von HJ (Most[378]). Über Verbindungen von Jod mit Arsen und Antimon und deren gegenseitiges Verhalten siehe [1457, 1468]).

Mit Schwefel bildet Jod beim Zusammenschmelzen und nachfolgenden Erstarren weder Verbindungen noch feste Lösungen[379, 380]). Auch Olivari[358]) stellte fest, daß nicht einmal eine partielle Mischkristallbildung beim Erstarren von S-J-Schmelzen eintritt; die Schmelzpunktserniedrigungen von Jod bei wechselnden Schwefelzusätzen deuten auf ein gut konstantes Molekulargewicht des gelösten Schwefels (S_8). Die Kurve der Atomvolumina flüssiger Gemische von J und S verläuft, der Mischungsregel gehorchend, genau geradlinig, was ebenfalls die vollkommene Abwesenheit

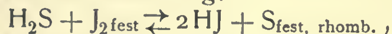
von Verbindungen beweist. Die Verbindungen S_3J_2[383]) und S_2J_2 sind aus der Literatur zu streichen. Die Versuche Ströholms[299]) ergaben, daß auch in Schwefelkohlenstofflösung zwischen Jod und Schwefel keine Verbindung eintritt. Die Angaben [360, 361]), nach denen bei langsamem Eindunsten von Jod und Schwefel enthaltenden Schwefelkohlenstofflösungen isomorphe Mischkristalle der beiden Elemente zu erhalten sind, bedürfen wohl der Nachprüfung. Nach den Untersuchungen von Smith und Carsons[381]) und Kruyt[382]) haben wir es beim System Jod-Schwefel mit einem ternären (oder wegen der dynamischen Allotropie $S_\mu \rightleftarrows S_\lambda$ pseudobinären) System S_μ, S_λ, J zu tun, dessen eutektischer Punkt bei 65,6° und 80,8 Proz. S liegt. Jod wirkt katalysierend auf das Gleichgewicht $S_\mu \rightleftarrows S_\lambda$, jedoch nicht chemisch, sondern als hinzutretende neue Phase[382]). Selen und Jod bilden ebenfalls keine Verbindungen; ihr eutektisches Gemenge schmilzt bei 58° und hat ziemlich genau die Zusammensetzung Se : J = 1 : 1 (Pellini und Pedrina[384, 385])). Die Verbindungen[386]) Se_2J_2 und SeJ_4 sind zu streichen. Mit Tellur bildet Jod im Schmelzfluß die stark dissoziierte Verbindung TeJ_4 mit den eutektischen Punkten Te + TeJ_4 bei 165° und 41 Proz. Te und TeJ_4 + J bei 108° und etwa 3 Proz. Te (Jaeger und Menke[1458, 1501])).

Mit Kohlenstoff vereinigt sich Jod im elektrischen Lichtbogen unter Bildung einer kristallinischen Verbindung (v. Bolton[387])). Über das Verhalten von Jod zu aktiviertem Stickstoff (Strutt) vergl. [1358, 1447]).

Mit Natrium reagiert Jod beim Zusammenschmelzen infolge Bildung einer indifferenten Schicht selbst bei 350 bis 360° nicht; Kalium explodiert damit[388, 389]). Wie alle chemisch aktiven Gase zeigt auch Jod bei seiner Einwirkung auf stark elektropositive Elemente (K-Na-Legierung) den „Reaktionseffekt", d. h. die Abgabe von Elektronen (Haber und Just[174])). Mit Quecksilber tritt im trockenen Zustande sofort Verbindung ein[390]). Reines trockenes Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Gold nicht ein; bei höherer Temperatur bildet es AuJ[391]); kolloides Gold reagiert selbst in der Wärme nur langsam auf Jod[1477]). Kupferhäutchen, in einer Dicke von 40 $\mu\mu$, wie sie durch kathodische Zerstäubung des Metalls erhalten werden, werden von Joddampf nicht mehr angegriffen[392]). Über Auflösung von Metallen in flüssigem Jod vergl. S. 391). Brunner[1324]) fand, daß die Reduktion von gelöstem Jod durch Zink gerade so rasch erfolgt, wie auf elektrolytischem Wege, somit zeitlich durch einen Diffusionsvorgang geregelt wird. In Übereinstimmung hiermit fanden van Name und Edgar[1325]) sowie van Name und Bosworth[1424]), daß die Geschwindigkeit der Auflösung der Metalle Hg, Cu, Ag, Fe, Co, Ni, Cd und Zn in Jodlösung sehr gut der Diffusionstheorie gehorcht, was Cross und Higgin[1181]) bestätigen; bei Sn ist die Auflösungsgeschwindigkeit größer, Mg entwickelt Wasserstoff und löst sich abnorm schnell.

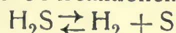
Von dem Verhalten des Jods gegen Verbindungen sei an dieser Stelle nur das Folgende angeführt (Jodadditionsverbindungen s. S. 432, Jod-Oxydations- und Reduktionsreaktionen in wässeriger Lösung S. 531 ff.).

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Jod (entdeckt von Gay-Lussac[138])) erfolgt nach der Gleichung:

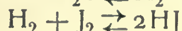


$$H_2S + J_{2\,\text{fest}} \rightleftarrows 2\,HJ + S_{\text{fest, rhomb.}}\,,$$

die als Verknüpfung der beiden Teilreaktionen:



$$H_2S \rightleftarrows H_2 + S$$



$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2\,HJ$$

betrachtet werden kann. Nach Pollitzer[407]) wirkt trockener H_2S schon bei Zimmertemperatur auf Jod unter Bildung merklicher Mengen von HJ und festem S ein. Die Reaktion führt zu einem Gleichgewichtszustande, dessen Konstante $k = \frac{p_{HJ}^2}{p_{H_2S}}$ (Drucke in mm Hg) nach Pollitzer folgende Werte hat:

t^0	$40{,}1^0$	$50{,}1^0$	$60{,}2^0$	$80{,}7^0$
$k \cdot 10^3$	$1{,}90 \pm 0{,}04$	$4{,}505 \pm 0{,}107$	$9{,}96 \pm 0{,}19$	47

Daraus berechnet sich die Wärmetönung Q für die von rechts nach links verlaufende Reaktion folgendermaßen:

t^0	Q in cal
$+45^0$	16800 ± 900
50	17120 ± 400
55	17350 ± 900
70	17700 ± 300.

Es wurde beobachtet bei 17^0: 16800 (Thomsen[408])),
16500 (korr. für rhomb. Schwefel nach Thomsen).

Auch in wässeriger Lösung geht die Reaktion vor sich; sie läßt sich zur Darstellung von HJ verwenden (s. w. u.), ferner nach Dupasquier[410]) zur titrimetrischen Bestimmung des H_2S. Zum quantitativen Verlauf darf die Lösung höchstens 0,04 Proz. H_2S enthalten (Bunsen[401]), vergl. auch Brunck[411])). Auf in Alkohol oder Schwefelkohlenstoff gelöstes Jod reagiert H_2S nicht (Gay-Lussac[138])). Über die Einwirkung von Jod auf HSe_2 s. S. 417).

Trockenes ClO_2 wirkt auf Jod nicht ein[399]), wohl aber bei Gegenwart von Wasser (Bray[400])). Über die Einwirkung der verschiedenen Chlorsauerstoffverbindungen vergl. S. 531 ff.

Durch wässerige Salpetersäure wird Jod zu Jodsäure oxydiert; konzentriertere Säure bewirkt Entstehung von J_2O_4 (s. S. 486). Über das Verhalten gegen Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure vgl. S. 370. Über Verbindungen von Jod mit SO_3 vgl. „Kolloidchemie des Jods" und [452—455]). Jod wird beim Trocknen über Schwefelsäure durch letztere nicht verunreinigt (Ladenburg[126])). Auf Borsäure wirkt Jod nicht ein[922]).

Die Reaktion zwischen Jod und Ammoniak führt sowohl in trockenem Zustande wie in wässeriger Lösung zu den verschiedenen Jodstickstoffverbindungen (vergl. bei „Stickstoff" Bd. III, 3 dieses Handbuchs). Hydrazin wird durch Jod in alkoholischer sowie in saurer und bicarbonat-alkalischer Lösung unter Bildung von N_2 und HJ oxydiert (Curtius und Schultz[412]), Ebler[413]), Stollé[414]), Rimini[1282])):



$$5 N_2H_4 \cdot H_2O + 2 J_2 \rightarrow 4 N_2H_4 \cdot HJ + 5 H_2O + N_2,$$

ebenso Hydroxylamin, und zwar ohne Feuererscheinung (Lobry de Bruyn[1275])).

Erhitztes Jod umgibt sich im Arsenwasserstoff- und Antimonwasserstoffstrom mit braunen Kristallen, die jodoformähnlich aussehen[406, 415]).

PCl_3 löst größere Jodmengen unter Bildung der braunen Verbindung PCl_3J_2 (Most[378])).

As_2S_3 und SnS geben, mit Jod zu gleichen Äquivalenten zusammengeschmolzen, rotbraune Schmelzen kristallinischer Struktur (Schneider[435])), die jedoch keine Verbindungen sind, wie Schneider vermutet, sondern Ge-

mische von As_2S_3 mit J, bzw. SnJ_4 mit S (Ephraim[436]). Auf SiH_4 wirkt J nicht in der Kälte, wohl aber als Dampf in der Wärme ein. Es bilden sich hierbei $SiHJ_3$ und SiJ_4[440, 441, 442]). Jod und Nickelcarbonyl $Ni(CO)_4$ setzen sich in komplizierter Reaktion um[443]).

Glühendes Kalium- und Natriumoxyd geben mit Joddampf Jodide unter Sauerstoffentwicklung (Gay-Lussac[138])), dagegen entwickeln nach Rengade[1192]) K_2O, Na_2O und Rb_2O beim Erhitzen mit Jod im Vakuum keinen Sauerstoff, sondern gehen unter starkem Aufglühen in Substanzen über, die Gemenge von Jodat und Jodid sein dürften.

Aus PbO, PbO_2 und Pb_3O_4 entstehen beim Überleiten von Joddämpfen mit oder ohne Beimischung von Luft Bleioxyjodide[992]).

Auf AgCl und CsCl in festem Zustande wirkt Jod nur sehr wenig ein[430, 431]). Bringt man Jod zu geschmolzenem $AgNO_3$, so bildet sich neben $AgJO_3$ wahrscheinlich auch Perjodat; daneben entsteht auch ein erstickend riechendes Gas (N_2O_5? NOJ?)[423]). Über die Einwirkung von Jod auf $AgNO_3$ in wässeriger Lösung s. S. 498.

Nach Berthelot[540]) wird KBr beim Erhitzen durch Jod teilweise zersetzt unter Bildung von KJ_2Br.

Mit einer Reihe von Jodiden gibt Jod keine Polyjodide, sondern komplizierte Mehrphasensysteme. Der eutektische Punkt des Systems HgJ_2-Jod liegt bei 101,4° (Olivari[418])). Beim Erhitzen eines Gemisches von Jod mit Hg_2O oder HgO bildet sich $Hg(JO_3)_2$[419]).

Über die Zersetzbarkeit verschiedener Chloride, Bromide, Nitrate und Sulfate durch Jod vergl. Schuyten[420]).

Über den Temperaturkoeffizienten photochemischer Reaktionen mit Jod als Reaktionskomponente vergl. [1460]).

Jod ist ein starkes Gift für anorganische[1395]), wie auch für organische[394, 1399]) Katalysatoren; über die Einwirkung auf Ambozeptoren vgl. [1439]).

Der höheren Valenzbetätigung der „polyvalenten" Elemente (im Sinne Waldens) O, N, S verdanken alle jene Anlagerungsverbindungen des Jodmoleküls an organische Verbindungen ihre Entstehung, die unter dem Sammelnamen der „Polyjodide" oder „Perjodide" zusammengefaßt werden, sich aber von den weiter unten besprochenen eigentlichen Polyjodiden dadurch unterscheiden, daß sie kein Jod in ionisierungsfähigem Zustande enthalten und in der Molekel daher eine gerade Zahl von Jodatomen aufweisen. Sie sind daher auch von den echten Polyjodiden, wie sie durch Anlagerung von Jod an die Jodide der tertiären organischen Ammoniumbasen entstehen, wesentlich verschieden. Eine ausführliche Übersicht sowie Literaturnachweise gibt die Arbeit von Geuther[140]). Sie sind sämtlich doppelbrechend wie das freie Jod (Jörgensen[164])). Wie S. 385 ausgeführt, sind sie u. a. die Ursache der braunen Farbe der Jodlösungen. Die Alkaloide sind zu ihrer Bildung besonders befähigt.

Physikalische Eigenschaften des gebundenen Jods.

Das Atomvolum des Jods in flüssigen Jodverbindungen beträgt:

34,23 (Drugman und Ramsay[193])),
36,0 (Thorpe[188a])) (berechnet aus JCl und C_2H_5Cl),
37,13 (Kopp und Pierre[512]));

es ist je nach der Natur der übrigen Bestandteile etwas veränderlich.

Dagegen ist das aus den halogenhaltigen Kohlenstoffverbindungen ermittelte Atomvolum im festen gebundenen Zustande, 27, sehr nahe gleich dem im freien, 26 [155]).

Die Atomrefraktion des Jods in Verbindungen (vgl. auch S. 403, 490 und 505) ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben (M = Atomgewicht):

Atomrefraktion für	rote H-Linie	Na-Linie	blaue H-Linie	n_0 berechnet nach $n = n_0 + \frac{n_1}{\lambda^2}$ aus zwei Wertepaaren von n und λ
$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$	13,808 (Brühl [513]))	14,12 (Conrady [514]))	14,582 (Brühl)	—
$(n-1)\frac{M}{d}$	24,84 ± 1,08 (Hagen [515]))	—	—	23,51 ± 1,08 (Hagen) 23,06 (Schrauf [516])) 24,5 (Gladstone [517])) 25,0 (Zecchini [518]))
$(n^2-1)\frac{M}{d}$	—	—	—	19,05 (Schrauf) 18,80 (Dale u. Gladstone [519]))

Die Atomdispersion (rot — blau) des Jods in Verbindungen für die n^2-Formel beträgt nach den obigen Zahlen von Brühl 0,774.

Bei einer Neuberechnung aus kritisch ausgewählten fremden und eigenen Messungen findet Eisenlohr [519a]) folgende Werte der Atomrefraktion des Jods in organischen Verbindungen:

für die Spektrallinien:	H_α	D	H_β	H_γ
	13,757	13,900	14,224	14,521

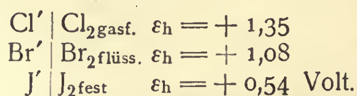
Jodverbindungen sind vielfach gefärbt, was nach Kastle [520]) von einer teilweisen Dissoziation herrühren soll; durch Abkühlen wird diese zurückgedrängt und die Verbindungen entfärben sich, z. B. CHJ_3 und HgJ_2 bei — 190°. Nach Smedley [1183]) nimmt die Färbungsintensität der Jodverbindungen mit steigender Sättigung des Jodatoms zu (JCl, JCl_3; $J(C_6H_5)_2Cl$, $J(C_6H_5)Cl_2$). Maßgebend ist auch die Komplexität der Molekel (HgJ_2 ist in festem Zustande rot, in Dampfform farblos). Das Jodatom selbst ist daher wahrscheinlich farblos. Auf die Färbung ist wohl auch die Stellung des Jods in der Molekel von Einfluß.

Jod wirkt auf organische Stoffe in sauerstofffreien organischen Lösungsmitteln auxochrom und zwar stärker als Cl (Hantzsch und Slaiger [521])). Über den Einfluß von Jod als Substituent in organischen Verbindungen auf Absorption nnd Fluoreszenz vgl. [1416, 1418]).

Nach Sehrwald [169]) ist die Undurchlässigkeit der Jodverbindungen für Röntgenstrahlen von deren Prozentgehalt an Jod abhängig (vgl. S. 354).

Nach L. Meyer [511]) erzeugt Jod als Substituent in Verbindungen eine größere innere Reibung als Brom.

Stellung des Jods im periodischen System. Jod befindet sich im periodischen System der Elemente in der siebenten Gruppe. Seine Eigenschaften weisen ihm diesen Platz so gebieterisch zu, daß man nicht gezögert hat, es dort einzureihen, obwohl es nach der Reihenfolge der Atomgewichte vor das Tellur zu stehen käme. Falls nicht etwa die vielfachen Bemühungen, das bisher angenommene Atomgewicht des Te als zu hoch nachzuweisen, doch noch Erfolg haben sollten, muß man sich mit der Feststellung begnügen, daß die unregelmäßigen Differenzen der Atomgewichte zweier im System aufeinander folgenden Elemente ausnahmsweise auch einen negativen Wert haben können. (Die zweite derartige Ausnahme bildet das Argon, $A > K$.) Jod bildet das Schlußglied der Gruppe der Halogene[503]), indem es unter ihnen das höchste Atomgewicht besitzt. Gemäß dieser Stellung, die in vielfacher Beziehung für sein chemisches Verhalten maßgebend ist, kommen ihm nach Abegg[504]) sieben positive Kontravalenzen und eine negative Normalvalenz zu, die sich je nach der Natur des Gegenparts betätigen. Die singuläre negative Normalvalenz, deren Überwiegen sich u. a. auch in der Zweiatomigkeit der Jodmolekel ausdrückt, ist zwar noch erheblich stärker als die der schwachen Anionenbildner, wie S, Se, Te, P, B, C, Si, ist aber dem Anwachsen des Atomgewichts entsprechend in der Reihenfolge der Halogene die schwächste, was seinen Ausdruck in der Spannungsreihe findet. Es betragen nämlich die Normalpotentiale der drei Halogene gegen die wässerige Lösung ihrer Ionen:



$$Cl' \mid Cl_{2\,\text{gasf.}} \quad \varepsilon_h = +1{,}35$$
$$Br' \mid Br_{2\,\text{flüss.}} \quad \varepsilon_h = +1{,}08$$
$$J' \mid J_{2\,\text{fest}} \quad \varepsilon_h = +0{,}54 \text{ Volt.}$$

Bezüglich der Betätigung der Normal- und Kontravalenzen gilt im wesentlichen das bei Brom (S. 254) Gesagte. Entsprechend dem maximalen Atomgewichte unter den Halogenen steht nach der Abeggschen Theorie bei Jod eine Betätigung der Kontravalenzen in höherer Zahl als bei den übrigen Halogenen, ferner ein Wachsen der Anzahl der aktiven Kontravalenzen mit steigender Elektronegativität der zweiten Komponente, sowie auch eine zunehmende Stabilität der höheren Verbindungstypen zu erwarten. Diese Forderung der Theorie hat in der Reihenfolge JBr, JCl_3, JF_5 eine schöne experimentelle Bestätigung gefunden.

Wie bei Chlor, so treten auch hier die Kontravalenzen dem Sauerstoff gegenüber in ihrer maximalen Zahl 7 in Wirksamkeit. Das höchste Oxyd, J_2O_7, ist zwar in der Anhydridform nicht bekannt, dagegen existiert die aus der nicht bekannten o-Hydratform $J(OH)_7$ sich herleitende Reihe der Überjodsäuren $JO(OH)_5$, $JO_2(OH)_3$, $JO_3(OH)$, sowie eine kondensierte Form $H_4J_2O_9$.

Wie überhaupt in den zusammengehörigen Gruppen säurebildender Elemente As, Sb, Bi oder S, Se, Te die Stärke besonders der Sauerstoffverbindungen als Säuren mit steigendem Atomgewichte fällt, so zeigt sich auch bei den Halogenen parallel mit der Abnahme in der Stärke der negativen Normalvalenz eine Zunahme des elektropositiven Charakters und damit eine Annäherung des Jods an den metallischen Zustand. Wie Kurbatow betont, ist festes Jod dem Aussehen nach von festem Brom und Chlor völlig verschieden, zeigt optisch metallische Eigenschaften, auch gegenüber Röntgenstrahlen, eine relativ hohe Eigenleitfähigkeit und Neigung zur Bildung allotroper Modifikationen.

Nach den Untersuchungen von Fichter und Rohner kann Jod auch

als dreibasisches Element auftreten (vgl. S. 485). Da die niedrigeren Wertigkeitsformen immer einen stärker basischen Charakter als die höheren zeigen, so ist diese Tendenz zum Basencharakter um so mehr für das einwertige Jod anzunehmen. In der Tat ist die Existenz eines positiven Jodions J· (siehe S. 454) nicht mehr zu bezweifeln (Skrabal[505]). Jod ist somit ein Zwitterelement. Es scheint sonach, wie auch Walden[287]) betont, als ob eine der positiven Kontravalenzen unter Umständen befähigt sei, ganz ähnlich wie eine positive Normalvalenz zu fungieren. Vergl. auch [506]) und [507]).

Die Tendenz der Elemente, bei höherem Molekulargewicht eine größere Anzahl von Kontravalenzen zu betätigen, liefert im Verein mit dem Umstande, daß bei geringer Anzahl der Normalvalenzen die Kontravalenzen leichter ins Spiel treten, beim Jodanion wie beim Jodkation günstige Bedingungen für Komplexbildungen. Bezüglich der Komplexbildungen des Jodanions vgl. S. 350; als Komplexionen des Jodkations J· können JCl_2· und J_3· angenommen werden (vgl. S. 484 und S. 459).

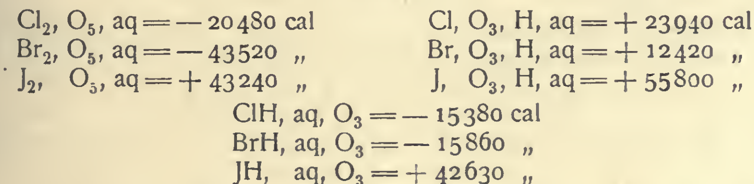
Auch andere Eigenschaften, die innerhalb der Gruppen des periodischen Systems mit wachsendem Atomgewicht regelmäßig zu fallen oder anzusteigen pflegen, zeigen sich bei Jod, als dem Endglied der Gruppe, in der einen oder anderen Richtung am stärksten ausgeprägt. So fallen die Werte der Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen in der Reihenfolge Cl′, Br′, J′. Die Lösungswärmen steigt in derselben Reihenfolge bei den Verbindungen der Halogenanionen mit den Kationen Zn, Cu, Cd, Au, Pb, Hg, Ag, K, Tl, während in den Salzen mit Mg, Ca, Sr, Ba, Na der entgegengesetzte Gang auftritt (Thomsen[509])).

Die Wärmetönung bei der Bildung der Halogenwasserstoffverbindungen in gasförmigem Zustande und deren Salzen unter übereinstimmenden Verhältnissen zeigt ebenfalls regelmäßigen Gang (vergl. auch [1221]):



H, Cl = HCl + 22001 cal	K, Cl = KCl + 105610 cal
H, Br = HBr + 8440 „	K, Br = KBr + 95310 „
H, J = HJ — 6036 „	K, J = KJ + 80130 „

Um so auffallender ist dagegen eine Unstimmigkeit bei den Bildungswärmen der Pentoxyde, der Oxyhalogensäuren und ihrer Salze:



Cl_2, O_5, aq = — 20480 cal	Cl, O_3, H, aq = + 23940 cal
Br_2, O_5, aq = — 43520 „	Br, O_3, H, aq = + 12420 „
J_2, O_5, aq = + 43240 „	J, O_3, H, aq = + 55800 „

ClH, aq, O_3 = — 15380 cal
BrH, aq, O_3 = — 15860 „
JH, aq, O_3 = + 42630 „

Im letzten Falle geht also die endotherme Reaktion, die bei Cl und Br nahezu dieselbe Wärmetönung besitzt, in eine stark exotherme bei Jod über; in allen diesen Zahlen drückt sich die relativ hohe Affinität des J zum O aus, doch bleibt die Reihenfolge Br → Cl → J befremdlich. Über weitere Gesetzmäßigkeiten vgl. Thomsen[677]), Rühlmann[510]).

Jodion J′.

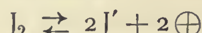
Wie schon bemerkt, ist neben dem negativen auch ein positives Jodion anzunehmen. Unter Jodion schlechthin sei jedoch im folgenden stets das negative Jon J′ verstanden.

Trotz der Endstellung des Jods in der Reihe der Halogene gehört Jodion noch immer zu den starken Anionen, wie die weitgehende Dissoziation der binären Jodide beweist.

Ein Maß der Elektroaffinität des Jods, also seiner Tendenz, in den Ionenzustand überzugehen, ist durch sein

elektrolytisches Normalpotential

gegeben. Das Potential des Vorgangs



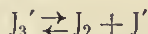
$$J_2 \rightleftarrows 2J' + 2\oplus$$

hängt nicht nur von der Konzentration der Jodionen, sondern auch von der der Molekelart J_2 ab. Als Normalpotential ${}_0\varepsilon_h$ (bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode) sei das Potential definiert, das sich an einer unangreifbaren Elektrode innerhalb einer Lösung einstellt, die von J' und J_2 je 1 Mol/l enthält; ${}_0\varepsilon_h$ ist dann nach Nernst mit dem bei beliebigen Konzentrationen $[J_2]$ und $[J']$ gemessenen Potential ε_h durch die Gleichung

$$\varepsilon_h = {}_0\varepsilon_h + \frac{RT}{2} \ln \frac{[J_2]}{[J']^2}$$

verknüpft.

Da in J'-Lösungen, die Jod aufgelöst enthalten, Trijodion vorhanden ist (vgl. S. 439), so können zur Berechnung der obigen Werte nicht die direkt analytisch bestimmten Jod- und Jodidkonzentrationen verwendet werden, sondern es ist zur Bestimmung ihrer wahren Konzentration die Kenntnis der Gleichgewichtskonstante der Reaktion:



$$J_3' \rightleftarrows J_2 + J'$$

erforderlich. Deren Einführung in die obige Gleichung gibt für den Potentialwert bei 25°

$${}_0\varepsilon_h = \varepsilon_h - 0{,}02955 \log \frac{x}{[(a - b + x)\gamma]^2},$$

wo a die Gesamtkonzentration von KJ, γ dessen Dissoziationsgrad, b die Konzentration des aufgelösten Jods bedeutet und x, das freie J_2, sich wie S. 441 angegeben bestimmt.

Eine sehr genaue Bestimmung des Jodpotentials hat Maitland[522]) ausgeführt. Als Mittel aus zahlreichen Messungen von Ketten des Typus



$$(Pt) \mid J_2 + KJ \mid 1\,n\,KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

bei 25° mit wechselnden Konzentrationen an Jod und an Jodkalium ergab sich

$${}_0\varepsilon_h = + 0{,}6248 \pm 0{,}005 \text{ Volt bei } 25^0.$$

Maitland hat diesen Wert mit Hilfe des $Fe^{\cdots} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$-Potentials kontrolliert, das sich mit dem Jodpotential simultan in Lösungen einstellt, in denen die Reaktion



$$2Fe^{\cdot\cdot} + J_2 \rightleftarrows 2Fe^{\cdots} + 2J'$$

ihren Gleichgewichtszustand erreicht hat (s. S. 535). Auf diesem Wege erhielt er

$${}_0\varepsilon_h = + 0{,}6245 \text{ Volt}$$

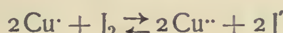
in bester Übereinstimmung mit obigem Werte. Kurz vorher hatten auch Luther und Sammet[277]) die erstgenannte Kette gemessen, bei Sättigung an

festem Jod, ebenfalls bei 25° (nur Kalomelelektrode bei 18°), und daraus das Normalpotential

$$_0\varepsilon_h = +\,0{,}624 \text{ Volt}$$

berechnet.

Analog wie Maitland mit Hilfe des Ferri-Ferro-Potentials, bestimmte Fedotieff[1342]) das Jodpotential durch Messung der EMK in Lösungen, in denen das Gleichgewicht



$$2\,Cu^{\cdot} + J_2 \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot\cdot} + 2\,J'$$

herrschte (s. S. 536); er fand auf diesem Wege

$$_0\varepsilon_h = +\,0{,}623 \text{ Volt bei } 20^0.$$

Bei diesen Berechnungen des auf die Wasserstoffelektrode bezogenen Potentials wurde das Potential der Kalomelelektrode zu $\varepsilon_h = 0{,}283$ Volt gesetzt. Benutzt man jedoch den wahrscheinlich richtigeren Wert[1333]) 0,284 Volt bei 25°, + 0,285 Volt bei 18°, so erhöht sich das Normalpotential von Jod, bezogen auf die Konzentration von 1 Mol J_2 in 1 Liter Lösung, auf

$$_0\varepsilon_h = +\,\mathbf{0{,}626} \text{ Volt bei } 25^0.$$

In mancher Hinsicht ist es anschaulicher, das Jodpotential nicht auf eine gar nicht realisierbare, an J_2 molare Lösung, sondern auf eine an Jod gesättigte (d. i. bei 25° $1{,}34 \cdot 10^{-3}$ molare) Lösung zu beziehen. Bei den meisten Elementen, namentlich den Metallen, ist ja eine Variation der Konzentration des Ionenbildners überhaupt nicht möglich, so daß die für sie bestimmten Normalpotentiale sich immer auf Lösungen, die an dem Element gesättigt sind, beziehen. Nach dem Gesagten berechnet sich das Normalpotential $_0\varepsilon_h'$ einer Elektrode, die von einer an festem Jod gesättigten, 1 n J'-Lösung umgeben ist, zu

$$_0\varepsilon_h' = 0{,}626 + \frac{RT}{2} \ln 0{,}00134$$

$$= +\,\mathbf{0{,}541} \text{ Volt bei } 25^0 \text{ und Sättigung an Jod,}$$

und das Potential beliebiger jodgesättigter Lösungen ist

$$\varepsilon_h' = +\,0{,}541 - 0{,}0591 \log\,[J'] \quad \text{Volt bei } 25^0.$$

Mit diesem Werte zeigt sich Jod zwar als das schwächste unter den Halogenen, aber immerhin als ein starker Anionenbildner, etwas stärker als Sauerstoff in alkalischer Lösung (+ 0,41) und sehr viel stärker als Schwefel (— 0,55 Volt). In der Reihe der Oxydationsmittel steht das System $J_2 \rightleftarrows 2\,J'$ zwischen dem etwas stärkeren Ferri ⇄ Ferro und dem etwas schwächeren Ferricyanid ⇄ Ferrocyanid, nahe gleich dem Permanganat in alkalischer Lösung.

Der Abstand des Jodpotentials von dem der beiden anderen Halogene scheint in nichtwässerigen Lösungen ungefähr derselbe zu sein wie in Wasser; wenigstens fand Neustadt[1388]) für Methylalkohol

$$\varepsilon_{Cl} - \varepsilon_J = 0{,}707 \text{ Volt}, \quad \varepsilon_{Br} - \varepsilon_J = 0{,}418 \text{ Volt},$$

für Äthylalkohol

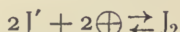
$$\varepsilon_{Cl} - \varepsilon_J = 0{,}712 \text{ Volt}, \quad \varepsilon_{Br} - \varepsilon_J = 0{,}471 \text{ Volt bei } 20-23^0.$$

Von den Messungen von Luther und Sammet weichen die älteren von Küster und Crotogino[523]) bei derselben Temperatur nur unbedeutend ab (vgl. [1333])). Ältere, durch die oben angeführten überholte Messungen von Jodpotentialen siehe u. a. bei Smale[526]) (vgl. [1333])). Der durch Messung der Zersetzungsspannung in 1 n HJ-Lösung von Le Blanc[531]) bei 20° be-

stimmte Potentialwert 0,52 Volt bleibt aus später angeführten Gründen hinter dem an stromlosen Elektroden gemessenen zurück. Die elektromotorischen Kräfte zahlreicher Konzentrationsketten mit verschiedenen Jod- und Jodidkonzentrationen hat Laurie[532, 1333]) gemessen; sie bestätigen gut die zur Berechnung der Potentialwerte herangezogenen Annahmen. Über durch Zentrifugalkräfte hervorgerufene Jod-Konzentrationsketten s. [1469]).

Die Ionisationswärme des Jods wird von Ostwald[533]) zu 13700 cal aus der Bildungs- und Lösungswärme des Zinkjodids und der Ionisationswärme des Zinks berechnet.

Die elektrolytische Entladung des Jodions zu Jod[346a]) erfolgt an platiniertem Platin reversibel (E. Müller[534])). Die Stromspannungskurve von Jod-Jodidlösungen an Metallelektroden zeigt schon bei geringer Polarisierung über das Gleichgewichtspotential hinaus sowohl im kathodischen wie anodischen Sinne einen lebhaften Stromdurchgang, also einen starken Anstieg (Haber und Russ[535])). Es beweist dies, wie auch aus den Reststromuntersuchungen von E. Brunner[281]) hervorgeht, daß das Gleichgewicht



$$2J' + 2\oplus \rightleftarrows J_2$$

sowie der hierzu nötige Teilvorgang:



$$J_2 \rightleftarrows 2J$$

sich direkt (also ohne Vermittlung von H· und OH') und momentan einstellt und die Jodelektrode somit nahezu unpolarisierbar ist. Die Polarisation an Jodelektroden ist nur eine reine Konzentrationspolarisation und die Spannung daher durch die Jod- und Jodionkonzentration definiert (Brunner).

Daß die Entladung auch an glattem Platin nahezu reversibel erfolgt (der Unterschied gegen platiniertes Platin beträgt nur einige Centivolt), wäre im Hinblick auf die Erscheinungen bei den anderen Halogenen gemäß der von einigen Forschern vertretenen Überspannungstheorie etwa so zu deuten, daß hier wegen des geringen Dampfdruckes des Jods nicht wie bei den anderen Halogenen eine adsorbierte Gashaut an der Elektrode auftritt. Hält man die Überspannung für ein Reaktionsgeschwindigkeitsphänomen, so wäre bei Jod das Ausbleiben oder die Geringfügigkeit von Verzögerungen zu konstatieren. Eine Erklärung hierfür könnte in dem weiten Abstand des Jodpotentials vom Sauerstoffpotential liegen, wodurch gleichzeitige Entladung von OH'-Ionen und sonach Bildung von Platinsauerstoffverbindungen, die derartige Verzögerungen hervorzurufen scheinen (Foerster und Yamasaki[1319])), hintangehalten oder zumindest erschwert wird. Der reversible Charakter der Elektrodenvorgänge kommt auch in dem zeitlichen Verlauf der Stromspannungskurven zum Ausdruck. Die geringe Löslichkeit von Jod bewirkt, daß die bei Bestimmung der Zersetzungsspannungen gefundenen Potentialwerte von den direkt bestimmten entgegen dem Verhalten der anderen Halogene nur wenig abweichen, indem in der unmittelbaren Umgebung der Elektrode sofort nahezu Sättigung an Jod erreicht wird (Th. Wolf[346])).

Nach Brunner verlaufen die Stromspannungskurven bei 0,12 Volt anodischer Polarisation in sauren Jod-Jodkaliumlösungen an platiniertem Platin fast horizontal (erster anodischer Grenzstrom); es entspricht dies einem Zustande, bei dem die Umgebung der Elektrode vollkommen an J_3' und J' durch Oxydation zu J_2 verarmt und noch kein Oxydationsprodukt des Jods

gebildet ist. Der spätere Anstieg der Kurve beruht wahrscheinlich darauf, daß infolge des ungleichmäßigen Verlaufs der Stromlinien die Verarmung an verschiedenen Teilen der Elektrodenoberfläche eine ungleichmäßige und an manchen Stellen noch nicht vollkommen ist, während an anderen Stellen eine weitere Oxydation schon begonnen hat. Diese sowie die bezüglichen Verhältnisse an glatter Elektrode sind von Brunner[281, 281a]) eingehend untersucht. Über den zweiten Grenzstrom, der Oxydationsvorgängen entspricht, sowie über den Grenzstrom in alkalischen Lösungen vgl. S. 554.

Wie weit die dargelegten Elektrodenverhältnisse die Vorgänge bei der Elektrolyse von Jodidlösungen bestimmen, wird später erörtert werden.

Das Jodion ist farblos, wie aus der Farblosigkeit der Lösungen von Jodiden farbloser Kationen geschlossen werden kann.

Die elektrolytische Beweglichkeit des Jodions im Wasser beträgt nach Kohlrausch[536, 537]) bei 18° (berechnet unter Benutzung der Jahnschen Überführungszahlen) 66,5 (in rezipr. Ohms)[177]), ihr Temperaturkoeffizient α_{18° 0,0213. Die absolute Beweglichkeit von J' unter dem Potentialgefälle 1 Volt/cm beträgt daher bei 18° $6{,}89 \cdot 10^{-4}$ cm/sec (Kohlrausch[539])). Riesenfeld und Reinhold[1291]) berechnen unter gewissen Annahmen als Hydratationszahl n des Jodions, d. i. die Anzahl H_2O-Mole, die mit einem Molion J' in wässeriger Lösung verbunden sind, aus Überführungs- und Leitfähigkeitsversuchen n = 20 bzw. 21. Hingegen scheint der aus der Formel von Einstein zu berechnende Radius des Jodions, der mit dem des freien Jodatoms von gleicher Größenordnung ist, für eine nur unwesentliche Hydratation des Jodions zu sprechen (Lorenz[1392])). Die Beweglichkeit des Jodions in o-Nitrobenzol ist 23,5 (Dawson und Jackson[714])).

Die Atomrefraktion des Jodions (bestimmt aus der Differenz zwischen KJ und K) ist für die D-Linie 16,6 nach der n^2-, 28,3 nach der (n — 1)-Formel (Sullivan[741])); vgl. auch [653]). Die molare Dispersion ($H_\alpha - H_\gamma$) von J' ist unabhängig vom Kation (Heydweiller[1495])).

Jodion wirkt vielfach als Katalysator (z. B. bei $Fe^{\cdot\cdot} + SO_2$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot}$, $AsO_4''' + H_2S$[1507, 1511])), wobei teilweise Additionsverbindungen, besonders häufig aber höhere Oxydationsstufen des J' als Zwischenprodukte auftreten (vergl. auch [573, 574])). Über J' als Acceptor s. S. 531 ff.

Das chemische Verhalten des Jodions wird weiter unten besprochen werden.

Jodwasserstoff HJ.

Schon Courtois[1]) hat Jodwasserstoffgas beobachtet, ohne jedoch seine Zusammensetzung zu kennen. Genauer wurde das „gaz acide de l'iode" von Davy[589]) studiert. Faraday[590a]) hat den Jodwasserstoff zum erstenmal in flüssige und feste Form übergeführt.

Fester Jodwasserstoff bildet eine klare, farblose, rissige und eisähnliche Masse.

Schmelzpunkt:	—50,8°	(Heliumthermometer) Estreicher[591])
	—50,8	McIntosh und Steele[592])
	—51,5	Ladenburg und Krügel[593])
	—51,5	Faraday[590]);

die Angabe von Faraday ist nach Estreicher wegen unzuverlässiger Temperaturmessung nicht genau.

Für den Dampfdruck des festen Jodwasserstoffs (unterkühlten flüssigen?, vgl. die betreffende Bemerkung S. 267 des Kapitels Brom) fanden Mc Intosh und Steele[592]):

Temperatur °C	Dampfdruck mm Hg
54,8°	303
59,5	224
63,5	185
64	173
68,4	126
73,5	92
74	90
77,9	74

Aus der kryoskopischen Konstante 202,6 (vergl. S. 430) berechnet sich die latente Schmelzwärme für 1 g zu 4,13 cal, für 1 Mol zu 528 cal (Beckmann und Waentig[1362])).

Bezüglich der DEK des festen HJ vgl. S. 407.

Flüssiger Jodwasserstoff ist eine klare, in reinem Zustande farblose Flüssigkeit, die im Licht eine leichte violette[1362]) oder (vielleicht bei Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren) braune[591]) Färbung durch Spuren von Jod annimmt.

Siedepunkt: —34,14° bei 730,4 mm } Estreicher[591])
—34,12 „ 739,8 „ }
—35,7 Mc Intosh und Steele[592])
—36,7 Ladenburg und Krügel[593]).

Der Dampfdruck des flüssigen Jodwasserstoffs wurden von McIntosh und Steele[592]) vom Siedepunkt abwärts bis —50° verfolgt:

Temperatur °C	Dampfdruck mm Hg
—35,9°	769
—36,9	713
—39,4	644
—41,7	578
—43,5	530
—47,8	438
—50	376

Ob gegenüber diesen Werten die von Steele und Bagster[1386]) später angegebenen, wesentlich höheren:

Temperatur °C	Dampfdruck mm Hg
—39,5°	743
—43,0	638
—45,8	539
—49,2	450

den Vorzug verdienen, bleibt fraglich.

Dampfdruck bei höherer Temperatur nach Faraday[590]):

-32^0	$\pm 0^0$	$+15{,}5^0$ C
2,9	3,97	5,86 Atm.

Die Unstetigkeit in der Dampfdruckkurve beim Übergange fest-flüssig ist sehr schwach ausgeprägt.

Aus der Dampfdruckkurve berechnen Steele und Mc Intosh nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{pl}{RT^2}$$

die molare Verdampfungswärme l beim Siedepunkt zu 4940 cal, während die direkte Bestimmung durch Elliot und Mc Intosh[594]) in guter Übereinstimmung 4480 cal, die indirekte Bestimmung aus der Lösungswärme des flüssigen Jodwasserstoffs bei 12^0 nach Cottrell[595]) und der Lösungswärme des HJ-Gases (nach Thomsen, unter Vernachlässigung der Temperaturdifferenz 12 bis 17^0) 4230 cal ergab. Estreicher und Schnerr[1334]) fanden bei $-37{,}2^0$ 4331,8 cal.

Die Bildungswärme ist nach Cottrell[595]):

$$H_{2\,gas} + J_{2\,fest} = 2HJ_{flüssig} - 2 \times 1700 \text{ cal.}$$

Kritische Temperatur: Verschwinden des Meniskus $+150{,}7^0$; Wiedererscheinen $+150{,}4^0$ (Estreicher[591])); in bester Übereinstimmung hiermit stehen die nach den beiden Waldenschen Regeln[508]) $\vartheta = \frac{0{,}94}{k''}$ und $\vartheta = \frac{1{,}16}{\beta''}$ (wo ϑ die kritische Temperatur in absoluter Zählung, β'' der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung $= 0{,}00265$ und k'' der Temperaturkoeffizient der spezifischen Kohäsion $= 0{,}00230$, vgl. f. S.) berechneten Werte 409 und 438, deren Mittel $424{,}5 = 273 + 151{,}5^0$ ist. Der kritische Druck π ist nicht bekannt; nach einer Regel von Walden[187]) $\pi_{ber.} = \frac{6{,}5\,\gamma_\sigma}{\log T_\sigma} - 0{,}012\,T_\sigma$ (γ_σ = Oberflächenspannung beim Siedepunkt T_σ) wäre $\pi_{ber.} = 71{,}0$ Atm. Die kritische Dichte ergibt sich nach einer anderen Waldenschen Regel[187]), nach der sie im allgemeinen dem 2,675ten Teil der Dichte beim Siedepunkt (2,799) gleichkommt, zu 1,046. Der Brechungsindex (für unendlich große Wellen) beim kritischen Punkt ist 1,162[1500]).

Für die Dichte des flüssigen Jodwasserstoffs geben Mc Intosh und Steele die Interpolationsformel

$$D_T = 2{,}799\,[1 + 0{,}0043\,(237{,}4 - T)]$$

(237,4 ist der Siedepunkt in absoluter Zählung), die sich den gefundenen Werten sehr gut anschließt, wie ein Vergleich mit den in der folgenden Tabelle angeführten beobachteten Werten beweist.

Absol. Temperatur T	Dichte gefunden	Absol. Temperatur T	Dichte gefunden
$223{,}3^0$	2,8600	$232{,}9^0$	2,819
224,9	2,8496	236,3	2,8034
227	2,8412	240,4	2,7862
229,3	2,8330	285	2,270*)

*) Bleekrode[596]).

Das Molekularvolumen beim Siedepunkt $M/D = 45{,}7$ gehorcht nicht ganz dem Koppschen Gesetz, das 43,3 erwarten ließe.

Die Oberflächenspannung γ (in $Dynen/cm^2$) beträgt bei $-47{,}7^0$ ($225{,}3^0$ abs.) 29,06 und läßt sich nach Walden[508]) mit gutem Anschluß an die Befunde von Mc Intosh und Steele[592]) in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch die Formel

$$\gamma_T = \frac{\gamma_{225,3}(1 - 0{,}00265\,T)}{1 - 0{,}00265 \cdot 225{,}3}$$

wiedergeben, nach der die folgenden Werte berechnet sind:

	$\gamma_{225,3}$	$\gamma_{230,9}$	γ_{235}	$\gamma_{236,5}$
beob.	29,06	27,97	27,27	26,96
ber.	29,06	27,99	27,26	26,92.

Die mit der Oberflächenspannung in naher Beziehung stehende spezifische Kohäsion a^2 ist bei $225{,}3^0$ (abs.) 2,01 und läßt sich als Temperaturfunktion darstellen durch die Beziehung:

$$a^2_T = \frac{2{,}08(1 - 0{,}00230\,T)}{1 - 0{,}00230 \cdot 225{,}3},$$

wie Walden an der Hand der Zahlen von Mc Intosh und Steele gezeigt hat:

	$a^2_{225,3}$	$a^2_{230,2}$	$a^2_{236,5}$
beob.	2,08	2,02	1,962
ber.	2,08	2,02	1,968.

Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie ist in dem untersuchten Intervalle von -48 bis -37^0 praktisch konstant und ergibt sich zu

$$\frac{d[\gamma(MV)^{2/3}]}{dt} = 1{,}99,$$

in genügender Übereinstimmung mit dem Eötvös-Ramsay-Shieldsschen Durchschnittswerte dieses Koeffizienten (2,12 bzw. 2,27) und fast identisch mit dem der verflüssigten idealen Gase, was darauf deutet, daß Jodwasserstoff eine normale Flüssigkeit ohne erhebliche Assoziation ist. Ihre Oberflächenenergie wird gemäß der Ramsay-Shieldschen Regel etwas ($15{,}7^0$) unterhalb der kritischen Temperatur null, gleichfalls ein Kennzeichen für den normalen Molekularzustand des flüssigen Jodwasserstoffs (Steele und Mc Intosh); zu dem gleichen Schluß gelangte Walden, der auf Grund der S. 229 angeführten, speziell im Hinblick auf die verflüssigten Gase erweiterten Regel:

$$\frac{Ma_\sigma^2}{T_\sigma} = 0{,}435 \log T_\sigma$$

das Molekulargewicht M des flüssigen Jodwasserstoffs zu 124,8, fast genau HJ entsprechend, berechnet. Hiermit stimmt auch das von Walden auf Grund zweier weiterer Beziehungen zwischen Molekulargewicht und spezifischer Kohäsion abgeleitete Molekulargewicht 140 nahe überein.

Ein weiteres Kriterium dafür, daß HJ eine nichtassoziierte Flüssigkeit sei, ist nach Walden[1297]) in den von ihm für nichtassoziierte Flüssigkeiten gegebenen Beziehungen zwischen Innenvolum (Molekularrefraktion), Siedepunkt und Oberflächenspannung einerseits und zwischen der spezifischen Refraktion beim Siedepunkt und dem Binnendruck andererseits zu suchen, die sich bei HJ bestätigt finden.

Die Ermittlung des Binnendrucks K nach den von Walden[187]) auf Grund der Stefanschen Regel abgeleiteten, verschiedentlichen Beziehungen ergab die Werte 2265, 2230, 2200, im Mittel 2230 Atm.

Die innere Reibung beim Siedepunkt, verglichen mit der des Wassers bei 22° C, ist 1,35, ihr Temperaturkoeffizient 0,70 Proz.

Die elektrische Eigenleitfähigkeit von flüssigem Jodwasserstoff ist sehr gering[596, 597]), etwa $0{,}2 \cdot 10^{-6}$ rezipr. Ohm (Steele und Mc Intosh).

Der Brechungsexponent für die D-Linie bei + 16,5° ist n = 1,466 (Bleekrode[596])).

Nach Schaefer und Schlundt[1298]) besitzt die Dielektrizitätskonstante des HJ unter dem eigenen Dampfdruck (nach der Drudeschen Methode gemessen) folgende Werte:

	DK	Temperatur
$HJ_{flüss.}$	2,90	+ 21,7° C
$HJ_{flüss.}$	2,88	— 50
HJ_{fest}	3,95	— 70.

Der Vergleich der DK der Halogenwasserstoffe untereinander zeigt eine Zunahme mit steigendem Molekulargewicht. Gegenüber der DK der übrigen gut ionisierenden Lösungsmittel sind die der Halogenwasserstoffe klein, ihr starkes Ionisationsvermögen ist daher anomal.

Die Darstellung flüssigen Jodwasserstoffs aus gasförmigem geschieht am zweckmäßigsten durch Kondensation in einer Kältemischung von Kohlensäure und Äther (Faraday[590]), Steele und Mc Intosh, Norris und Cottrell[598])). Beckmann und Waentig leiten das durch Erwärmen bei 40—50° aus bei 0° gesättigter HJ-Lösung (s. S. 427) entwickelte Gas zur Verflüssigung in ein auf — 49° abgekühltes Dewargefäß; durch das nachströmende Gas wird die bereits kondensierte Flüssigkeit fraktionierend gereinigt. Nach Kemp[599]) wird flüssiger HJ auch durch Einwirkung von wenig Wasser auf die aus Jod und Wasserstoffpolysulfid erhaltene gelbe Flüssigkeit unter Ausscheidung von Schwefel im geschlossenen Rohre erhalten.

Verhalten von flüssigem Jodwasserstoff zu anderen Stoffen. Wasserfreier, flüssiger Jodwasserstoff greift Metalle sehr heftig an (Faraday) und verwandelt Ag, Hg, Cu, Sn, Fe, Al, Na und K unter Wasserstoffentwicklung, im Gegensatz zu HCl, bei Zimmertemperatur in die entsprechenden Jodide, ebenso auch CuO und MnO_2. Dagegen werden Pb, Bi, Cd, As, Sb, Zn, Mg, Tl nicht angegriffen, ebensowenig auch Na_2CO_3 und $CaCO_3$. S bildet H_2S unter Freiwerden von J. Mit Cl_2 tritt Explosion ein, mit SO_3 wird H_2O, H_2S und plastischer Schwefel gebildet. NH_3 bildet NH_4J, Alkohol und Äther bilden wässerigen HJ und Jodäthyl (Norris und Cottrell[598])).

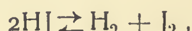
Jodwasserstoffgas. Gasförmiger Jodwasserstoff ist ungefärbt, raucht an der Luft sehr stark, riecht stechend und reizt die Augen heftig. Seine theoretische Dichte gemäß dem Molekulargewichte HJ = 127,94 beträgt $\frac{127{,}94}{28{,}979} = 4{,}415$, bezogen auf Luft = 1; gemessen wurde

bei	— 17°	0°	+ 17°	+ 120°
	4,569 4,619	4,4429	4,3757	4,443
	Biltz[600])	Gay-Lussac[138])	Thomsen	Strecker[602]).

Die beiden Beobachtungen bei + 17° und 120° liegen hoch über dem Siedepunkt und ergeben eine nahezu normale Dampfdichte; nach den beiden

anderen Messungen kann angenommen werden, daß Jodwasserstoffgas selbst bis zu tiefen Temperaturen herab nicht erheblich assoziiert ist.

Über Bestand und Betrag einer thermischen Dissoziation im Sinne der Gleichung



$$2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2 ,$$

die ohne Änderung der Molekelzahl verläuft, vermögen naturgemäß Dichtebestimmungen nichts auszusagen. Indesssen hatte schon Hautefeuille[612]) beobachtet, daß HJ beim Erhitzen auf 180° eine violette Nuance durch freigewordenes Jod anzunehmen beginnt, und daß andererseits ein Gemenge von H_2 und Jod-Dampf erhitzt HJ bildet, und daraus geschlossen, daß hier ein Gleichgewichtszustand erreicht wird; daß dieser zu seiner Einstellung eine meßbare Zeit verlangt und sich mit der Temperatur ändert, ist von Lemoine[613]) erkannt worden.

Da die theoretische Behandlung dieser Frage über die thermischen Werte führt, so seien diese vorangestellt.

Die spezifischen Wärmen des Jodwasserstoffgases sind nicht direkt bestimmt. Strecker[602]) hat durch Bestimmung der Schallgeschwindigkeit das Verhältnis $k = c_p/c_v = 1{,}397 \pm 0{,}001$ innerhalb des Temperaturintervalls von $+20^0$ bis $+120^0$ gefunden, woraus sich unter Berücksichtigung von $C_p - C_v = R$ $c_p = 0{,}0550$ und $c_v = 0{,}0394$ ergeben. Zur Darstellung einer Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme sind die akustischen Messungen nicht genau genug (vgl. das hierüber S. 270 bei Brom Gesagte). Setzt man nach Le Chatelier in erster Annäherung die Molekularwärmen für zweiatomige Gase zu $C_p = 6{,}5 + aT$, so erhält man unter Verwendung der Werte Streckers

$$C_p = 6{,}5 + (0{,}0016 \pm 0{,}0003)\,T$$
$$C_v = 4{,}5 + (0{,}0016 \pm 0{,}0003)\,T.$$

Daß die Molekularwärme von HJ der von H_2, O_2, N_2 usw. ungefähr gleich ist, ist nach Nernst im Sinne der Quantentheorie so zu deuten, daß alle diese Gase die Atome äußerst fest gebunden enthalten; die hierdurch bedingten hohen Werte der Schwingungszahl haben zur Folge, daß bei gewöhnlichen Temperaturen merkliche Schwingungsenergie nicht aufgenommen werden kann.

Die Bildungswärme des gasförmigen Jodwasserstoffs bei 17° C aus den gasförmigen Elementen läßt sich unter Benützung der für wässerige Lösungen gefundenen Thomsenschen[607]) Werte berechnen, die nach Ostwald[605]) an Genauigkeit die von Berthelot[606, 609, 649]) sowie von Favre und Silbermann[608]) übertreffen.

Thomsen	Berthelot	Favre u. Silbermann
$H_{2\,gas} + J_{2\,fest} + aq = 2HJaq + 2 \cdot 13171$ $J_{2\,gas} = J_{2\,fest} + 15030$	$+ 2 \cdot 13200$	$+ 2 \cdot 14312$ cal
somit $H_{2\,gas} + J_{2\,gas} + aq = 2HJaq + 2 \cdot 20686$ $2HJ_{gas} + aq = 2HJaq + 2 \cdot 19060$	$+ 2 \cdot 18600$ $+ 2 \cdot 19507$	$+ 2 \cdot 15004$ $+ 2 \cdot 18906$
somit $H_{2\,gas} + J_{2\,gas} = 2HJ_{gas} + 2 \cdot 1626$	$- 2 \cdot 910$ $- 2 \cdot 800$	$- 2 \cdot 3606$

Analog ergibt sich auf Grund von unmittelbar an den Gasen vorgenommenen Bestimmungen:

	Thomsen[607])	Favre u. Silbermann[608])	Favre[611])	Berthelot[609])
$H_{2\,gas} + J_{2\,fest} = 2HJ_{gas}$	$-2 \cdot 6036$	$-2 \cdot 3879$	$-2 \cdot 4590$	$-2 \cdot 6400$ cal
$J_{2\,gas} = J_{2\,fest}$	$+15030$			
$H_{2\,gas} + J_{2\,gas} = 2HJ_{gas}$	$+2 \cdot 1479$			

Hiermit fast übereinstimmend gibt Nernst[604]) nach denselben Werten $Q = 2 \cdot 1445$ cal an; die kleine Differenz beruht darauf, daß Nernst für die Sublimationswärme den von Naumann gefundenen Wert 14960 cal einsetzt. Die Wärmetönung ist sonach positiv. Die negativen Werte von Berthelot und von Favre und Silbermann sind durch eine Häufung der Fehler in den Teilgrößen zustande gekommen. Bodenstein (s. w. u.) weist darauf hin, daß Q den Wert Null durchlaufen müßte, wenn die Angaben der letztgenannten Autoren richtig wären, da bei höheren Temperaturen sicher $Q > 0$; nach dem Verlauf der thermischen Dissoziation ist jedoch dieses Verhalten von Q ausgeschlossen.

Bezüglich der thermodynamisch gefundenen Wärmetönungen vgl. S. 411.

Um die Veränderung der Wärmetönung mit der Temperatur abzuleiten, wäre es theoretisch am einfachsten, die bekannte Kirchhoffsche Beziehung

$$\frac{dQ}{dt} = \Sigma C_{verschw.} - \Sigma C_{entst.} = \Sigma C$$

zu benutzen. Da die Zahl der bei der Jodwasserstoffspaltung verschwindenden Molekeln gleich der der entstehenden ist, wäre es im vorliegenden Falle gleichgültig, ob man in die obige Gleichung C_p oder C_v einsetzt. Aber die auf S. 408 u. 357 angegebenen Temperaturfunktionen für die spezifische Wärme von HJ und J_2 dürften mit so großen Unsicherheiten behaftet sein, daß eine sichere Ableitung von dQ/dt auf diesem Wege nicht angängig erscheint.

Nernst[604]) stellte daher auf andere Weise, ähnlich wie für Chlorwasserstoff (s. S. 111), eine Temperaturformel auf:

$$Q = 2540 + 1{,}0\,(T + 70\,e^{-\frac{T}{70}} - 70).$$

Diese genügt den Messungen Streckers über die Molekularwärmen von HJ und J_2 bei $t = 300^0$ C und dem entsprechenden Werte für H_2 nach Pier. Es ist bei $T = 570^0$

$$C_p^{H_2} = 7{,}0, \quad C_p^{HJ} = 7{,}35, \quad C_p^{J_2} = 8{,}7,$$

somit

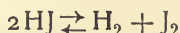
$$\left[\frac{dQ}{dT}\right]_{T = 570^0} = 7{,}0 + 8{,}7 - 2 \cdot 7{,}35 = 1{,}0,$$

in Übereinstimmung mit der obigen Temperaturgleichung. Für Zimmertemperatur ($T = 290^0$) liefert die Gleichung $Q = 2 \cdot 1380$ cal, während die thermochemischen Messungen $2 \cdot 1445$ bis $2 \cdot 1630$ ergaben. Ferner trägt die Gleichung der durch die Messungen Piers nahegelegten Annahme Rechnung, daß der Temperaturkoeffizient der Molekularwärmen zweiatomiger Gase

(außer bei sehr tiefen Temperaturen) praktisch identisch ist, und genügt schließlich der Bedingung $\left[\frac{dQ}{dT}\right]_{T=0} = 0$.

Über die thermodynamische Anwendung der Gleichung sowie eine andere aus den Gleichgewichtsmessungen Bodensteins hergeleitete Temperaturformel s. S. 412 u. 413.

Die angeführten thermischen Werte geben nach bekannten thermodynamischen Prinzipien die Handhabe zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgleichgewichts



$$2\,HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$$

mit der Dissoziationskonstante

$$K = \frac{[H_2]\,[J_2]}{[HJ]^2}.$$

Von älteren Angaben sei zunächst erwähnt, daß Hautefeuille[612]) eine Zunahme der Dissoziation mit steigendem Druck beobachtet zu haben glaubte, ein Irrtum, den Lemoine[613]) aufklärte. In der Tat muß die Dissoziation vom Drucke unabhängig sein, da sie sich ohne Änderung der Molekelzahl vollzieht. Die Angaben Hautefeuilles sowie die Lemoines über den Dissoziationsgrad bei verschiedenen Temperaturen sind entweder durch eine Reaktion des Gases mit der Glaswand entstellt und daher zu hoch, oder sie beziehen sich auf Punkte, in denen der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht, der Reaktionsverlauf aber sehr träge war, und sind daher zu niedrig. Die Behauptung Hautefeuilles, die Dissoziation sei diskontinuierlich, indem sie zwischen 180 und 440° C langsam und dann rasch bis 700° ansteige, ist ebenfalls von Lemoine widerlegt worden. Versuche von Merz und Holzmann[389]), die ohne Katalysator beim direkten Erhitzen eines Gemenges von Wasserstoff und Joddampf bei mäßiger Rotglut 78 bis 79 Proz., bei starker Rotglut 81 bis 83 Proz. Vereinigung erhielten, wurden mit strömenden Gasgemischen angestellt, wobei kein Gleichgewicht erreicht wurde.

Für die genaue Bestimmung des Jodwasserstoffgleichgewichts liegen erstens direkte Messungen vor, und zwar für etwa 300 bis 500° von Bodenstein[614]), für 1022 bis 1217° von Vogel von Falckenstein[615]), und zweitens indirekte bei 30 bis 80° von Stegmüller[570]), die auf der EMK-Messung der Kette $J_2 \mid HJ_{aq} \mid H_2$ beruhen.

Bodenstein[614]) ermittelte in einer für die Theorie der Gasgleichgewichte grundlegenden Arbeit das Gleichgewicht der Jodwasserstoffdissoziation sowohl von der Bildungs- wie von der Zersetzungsseite her. Bezeichnet man mit Bodenstein den im Gleichgewicht zersetzten Bruchteil von HJ mit x, so folgt für die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[H_2]\,[J_2]}{[HJ]^2} = \frac{x^2}{4(1-x)^2}\ ^{*)},$$

wobei die Wahl der Konzentrationseinheit für den Zahlenwert von K gleichgültig ist. Die gefundenen x-Werte sind in Spalte III der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

*) Haber[616]) gibt die Rechnungen Bodensteins in etwas veränderter Form wieder, indem er die Konstante $K' = \frac{2(1-x)}{x}$ einführt. Demnach ist $K = \left(\frac{1}{K'}\right)^2$.

Gleichgewichtsmessungen an dissoziierendem Jodwasserstoffgas nach Bodenstein[614]).

I. t^0 C	II. T abs.	III. Spaltungsgrad x gef.	x ber.	IV. lnK ber.	V. K · 10²	VI. Bildungswärme $Q_{ber.}$ für 2 Mol HJ
280⁰	553⁰	—	0,17803	—4,4461	1,2	
283	556	0,1787	(0,1787)	—	—	1886
300	573	—	0,18247	—4,3857	1,25	
302	575	0,1815	0,1829	—	—	2075)
320	593	—	0,18711	—4,3244	1,3	
328	601	0,1885	0,1881	—	—	2272
340	613	—	0,19195	—4,2612	1,4	
356	629	0,1946	0,1960	—	—	2478
360	633	—	0,1970	—4,1963	1,5	
374	647	0,2010	0,2007	—	—	2693
380	653	—	0,20226	—4,1313	1,6	
393	666	0,2058	(0,2058)	—	—	2922
400	673	—	0,20772	(—4,0637)	1,7	
410	683	0,2100	0,2105	—	—	(3150)
420	693	—	0,21339	—3,9958	1,8	
427	700	0,2157	0,2154	—	—	3391
440	713	—	0,21927	—3,9262	2,0	
443	716	0,2198	0,2202	—	—	3641
460	733	—	0,22535	—3,8560	2,1	
480	753	—	0,23164	—3,7848	2,3	3900
487,2	760,2	0,2340	0,2340	—	—	4168
500	773	—	0,23813	—3,7123	2,45	
508	781	0,2408	(0,2408)	—	—	(4440)
520	793	—	0,24483	—3,6393	2,6	
527	800	0,247	—	—	—	

Um die zufälligen Fehler der Bestimmungen bei den einzelnen Temperaturen auszuschalten, stellte Bodenstein auf Grund der beobachteten Werte eine Interpolationsformel für x auf

$$x = 0{,}13762 + 0{,}0000722\,t + 0{,}00000025764\,t^2,$$

die sich den gefundenen Werten in dem untersuchten Temperaturintervalle gut anschließt (vgl. Spalte III der Tabelle).

Innerhalb eines Temperaturgebietes von etwa 200⁰ nimmt also der Spaltungsgrad nur von 0,18 bis 0,25 zu. Bereits hieraus, wie auch aus thermochemischen Werten (vgl. S. 409) geht hervor, daß die Spaltung des Jodwasserstoffs nur mit einer geringen Wärmeabsorption verknüpft sein kann.

Zur Berechnung der Wärmetönung für verschiedene Temperaturen verfuhr Bodenstein, um die zufälligen Fehler der Einzelbestimmungen möglichst auszuschalten, folgendermaßen. Nach der oben für den Spaltungsgrad x gegebenen Gleichung wurden die Werte für x und aus ihnen die von K von 20 zu 20⁰ berechnet; aus je zwei aufeinanderfolgenden K-Werten wurde dann nach der van't Hoffschen Gleichung

$$\ln\frac{K_1}{K_2} = -\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

die Wärmetönung Q der Jodwasserstoffbildung (ber. auf 2 Mol) für eine Mitteltemperatur berechnet. Die so ermittelten Werte von Q zeigen in dem untersuchten Temperaturintervall einen recht erheblichen Anstieg mit der Temperatur; ihr Verlauf läßt sich gut durch die quadratische Gleichung

$$Q = 179{,}15 - 3{,}150\,T + 0{,}01098\,T^2\,\text{cal}$$

wiedergeben. Nach ihr wurden die in Spalte VI der obigen Tabelle angeführten Werte $Q_{ber.}$ ermittelt.

Durch Einsetzung der Temperaturfunktion für Q in die Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

und Integration erhält man schließlich eine Temperaturgleichung für lnK; die Integrationskonstante wurde mit Hilfe des K-Wertes für 400° ermittelt:

$$\ln K = -\frac{90{,}48}{T} - 1{,}5959 \ln T + 0{,}0055454\,T + 2{,}6981.$$

Die nach dieser Gleichung für lnK und K berechneten Werte finden sich in den Spalten IV und V der obigen Tabelle.

Da sich mit Annäherung an die gewöhnliche Temperatur das Gleichgewicht mehr und mehr zugunsten der Jodwasserstoffbildung verschiebt und die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung immer kleiner wird, kann die Methode der direkten Gleichgewichtsbestimmung nicht bis zu wesentlich tieferen Temperaturen ausgedehnt werden, als dies bereits Bodenstein getan hat. Stegmüller bediente sich daher nach dem Vorgange von Bodenstein und Geiger beim Bromwasserstoff (s. S. 272) für Versuchstemperaturen von 30 bis 80° der EMK-Messung von Ketten des Typus



$$(\text{Pt}) \mid H_2,\ HJ_{aq},\ J_2 \mid (\text{Pt}).$$

Sind p_{H_2}, p_{HJ}, p_{J_2} die Partialdrucke der betreffenden Stoffe, so ergibt sich K aus der EMK ε der Kette nach

$$\varepsilon = \frac{RT}{2}\left(\ln \frac{p_{H_2} p_{J_2}}{p_{HJ}^2} - \ln K\right)^{*)}.$$

Die Resultate der elektromotorischen und Partialdruckmessungen Stegmüllers sowie die aus ihnen hergeleiteten Werte für lnK und K sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Temp. °C	Mol im Liter HJ	J_2	Partialdruck in Atm. p_{H_2}	$p_{HJ} \cdot 10^4$	$p_{J_2} \cdot 10^4$	EMK in Volt ε	lnK	$K \cdot 10^3$
		4,62	0,335	0,98	0,0121	0,188	0,3028	Im Mittel	
1	31,6°	5,8	0,29	0,98	0,112	0,120	0,2372	− 6,725	1,2
		5,8	0,595	0,98	0,112	0,212	0,2448		
		4,62	0,335	0,944	0,107	0,869	0,2789		
2	55,2	5,8	0,29	0,95	0,873	0,871	0,2126	− 6,203	2,05
		5,8	0,595	0,94	0,619	1,145	0,2228		
		4,62	0,335	0,82	0,964	4,57	0,2466		
3	81,6	5,8	0,29	0,83	6,69	3,28	0,1819	− 5,557	3,85
		5,8	0,595	0,82	6,57	6,25	0,1918		

Nach den in der letzten Spalte verzeichneten Werten von K würde der Spaltungsgrad des Jodwasserstoffgases, vorausgesetzt, daß sich sein Dissoziationsgleichgewicht bei diesen Temperaturen noch einstellen könnte, bei 32° 0,065, bei 82° 0,110 betragen.

*) Stegmüller rechnet wie Haber (vgl. Anm. S. 410) mit K'; der Einheitlichkeit wegen werden hier statt dessen die Werte für K angeführt.

Stegmüller berechnet schließlich, um seine Ergebnisse mit denen von Bodenstein bei höheren Temperaturen in Beziehung zu setzen, die Bildungswärmen des Jodwasserstoffgases (für 2 Mol) für das Temperaturgebiet seiner Messungen einerseits aus seinen K-Werten nach der van't Hoffschen Gleichung, andererseits nach der von Bodenstein aufgestellten Temperaturformel für Q.

	Temperatur °C	Q nach Stegmüller	Q nach Bodenstein
Aus 1 und 2	43,4°	2 · 2291	2 · 142
„ 2 „ 3	68,4	2 · 2758	2 · 192
„ 1 „ 3	56,6	2 · 2494	2 · 167

Die Bodensteinsche Formel läßt, wie man aus der obigen Tabelle ersieht, viel kleinere Wärmetönungen erwarten. Entsprechend gibt auch die Bodensteinsche Temperaturfunktion für K ganz andere Werte als die von Stegmüller gefundenen. Da die Gleichgewichtsmessungen von Stegmüller mit keinem nennenswerten Fehler behaftet sein dürften, so kann der Bodensteinschen Formel für tiefere Temperaturen keine Gültigkeit zukommen. Überdies kommt der bei Zimmertemperatur thermochemisch gefundene Wert von Q (etwa 2 · 1500 cal) (vgl. S. 409) denen von Stegmüller viel näher; allerdings ist hierauf nicht allzuviel Gewicht zu legen, da die thermochemische Zahl als Differenz einer Anzahl von Einzelmessungen mit großer Unsicherheit behaftet ist. Schließlich wäre auch ein so rascher Anstieg der Wärmetönung mit der Temperatur, wie ihn die Bodensteinsche Formel fordert, schwer zu vereinbaren mit den — z. T. allerdings noch wenig genau gemessenen — Werten für die spezifischen Wärmen der an der Reaktion beteiligten Stoffe.

Dagegen gelang es Nernst, einen Ansatz zu finden, der sowohl den Gleichgewichtsmessungen von Bodenstein und Stegmüller, als auch allen vorliegenden thermischen Werten genügt. Unter Einführung der auf S. 409 angeführten Temperaturfunktion von Q und gestützt auf das neue Wärmetheorem leitete er die Formel

$$\log K = -\frac{540{,}4}{T} + 0{,}503 \log T - 2{,}35 \quad (\text{gültig für } T > 200^0)$$

her; die chemische Konstante des Wasserstoffs wurde dabei zu 1,6, die des Jods und die des Jodwasserstoffs nach einer bewährten Näherungsregel zu etwa 3 gesetzt. Die Formel steht mit den Bodensteinschen Messungen in fast vollkommener Übereinstimmung:

T	600°	700°	800°
x nach Bodenstein .	0,189	0,215	0,247
x nach Nernst ber. . .	0,191	0,222	0,248

und gibt die Resultate von Stegmüller bei $T = 304{,}6^0$ und $328{,}2^0$ mit vorzüglicher Annäherung, die bei $354{,}6^0$ mit etwas geringerer Annäherung wieder.

Bei den Gleichgewichtsmessungen Bodensteins, die bei Temperaturen um 600° ausgeführt sind, dürfte bereits die Aufspaltung von Jodmolekeln zu Jodatomen in sehr geringem Maße ins Spiel treten. Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten wird jedoch dieser Umstand noch kaum Berücksichtigung verlangen. Dagegen können bei der Berechnung des Temperaturganges der Gleichgewichtskonstanten und der Reaktionswärme infolge

der Außerachtlassung jener Spaltung sehr wohl schon nennenswerte Fehler entstehen (vgl. Haber[616])). Weit deutlicher macht sich der Einfluß der Joddissoziation bei Temperaturen über 1000° bemerkbar. Vogel von Falckenstein[615]) bestimmte die Jodwasserstoffdissoziation bei 1022 und 1217° durch Messung der H_2-Partialdrucke nach der Methode von Löwenstein. Setzt man die Joddrucke denen des Wasserstoffs gleich, so ergeben sich folgende Spaltungsgrade:

t^0	1022	1217
x	0,329	0,3755.

Nach der oben angeführten Formel von Nernst sollte man kleinere Spaltungsgrade erwarten, für die letztere Temperatur z. B. nur x = 0,356. Um Übereinstimmung zu erzielen, nimmt Vogel von Falckenstein[615a]) an, daß 15 Proz. des Jods unter den Versuchsbedingungen aufgespalten waren. Es möge aber hierzu bemerkt werden, daß dieses Ergebnis mit den Messungen von Starck und Bodenstein (vgl. S. 360) über die Dissoziation der Jodmolekel in quantitativer Hinsicht schlecht zu vereinigen ist. Denn nach letzterer Untersuchung ist Joddampf bei einer Temperatur von 1200° schon bei einem Druck von fast einer Atmosphäre zu rund 40 Proz. gespalten, somit müßte man bei den etwa viermal kleineren Joddrucken, die sich unter den Versuchsbedingungen Vogel von Falckensteins ergaben, eher eine noch stärkere, nicht aber eine geringere Aufspaltung des Jods erwarten.

Die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in seine Elemente verläuft in dem Intervalle, in dem die Gleichgewichtsversuche angestellt wurden, mit gut verfolgbarer Geschwindigkeit und gehorcht aufs beste den für die Kinetik einer bimolekularen Reaktion gültigen Gesetzen. Lemoine stellte bereits fest, daß die Geschwindigkeit der Zersetzung mit der Temperatur und der Konzentration des Gases ansteigt und daß zur Erreichung des Gleichgewichts bei 440° Stunden, bei 350° Tage, bei 265° Monate erforderlich seien, was durch die Messungen Bodensteins für den Fall der Abwesenheit von Katalysatoren bestätigt wurde.

Die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs ist nach Bodenstein[614]) durch die Gleichung

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k\,[HJ]^2 - k_1\,[H_2]\,[J_2]$$

bei der Zersetzung, bei der Bildung umgekehrt durch die Gleichung

$$\frac{d[HJ]}{dt} = k_1\,[H_2]\,[J_2] - k\,[HJ]^2$$

gegeben, wo k die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung, k_1 die des Bildungsvorganges, t die Zeit in Minuten bedeutet, wie durch die vorzügliche Konstanz der auf Grund dieser Gleichungen berechneten k- und k_1-Werte erwiesen wurde. Wie bei allen unvollständig verlaufenden Reaktionen ist somit die Gesamtgeschwindigkeit durch die Konkurrenz der beiden inversen Reaktionen gegeben.

Die für k und k_1 erhaltenen Zahlenwerte sind in den Spalten II und III der folgenden Tabelle angeführt. Bei ihrer Berechnung wurden die Konzentrationen der reagierenden Stoffe durch die Zahl der Atmosphären gezählt, die ihre Partialdrucke bei 0° betragen hätten, oder, was dasselbe ist, durch die Anzahl Mole in 22,42 l.

Die vorliegende Reaktion bietet vom theoretischen Standpunkte auch insofern ein hervorragendes Interesse, als sie einer der wenigen Fälle ist, in denen nachweisbar bei nicht katalysierter Reaktion die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{k}{k_1}$$

ist, wie die praktische Identität der k_1-Werte mit den nach dieser Gleichung berechneten (Spalte V in untenstehender Tabelle) zeigt.

Die Konstante der Bildungsgeschwindigkeit wurde auch durch Versuche an strömenden Gemischen von H_2- und J_2-Dampf ermittelt (Bodenstein und Wolgast[618]). Läßt man ein Gemisch der beiden Gase während der Zeit t den erhitzten Reaktionsraum vom Volumen v durchströmen, so ist die gebildete Jodwasserstoffmenge

$$HJ = k_1 t v [H_2][J_2],$$

wo $[H_2]$ und $[J_2]$ die Konzentrationen von H_2 und J_2 im Reaktionsraum und im austretenden Gemisch sind. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß die eintretenden Gase sich sofort mit dem im Reaktionsraum vorhandenen Gemisch vermengen, so daß überall die Konzentrationen $[H_2]$ und $[J_2]$ herrschen, und zweitens darf die Gegenreaktion nicht merklich ins Spiel treten. Erstere Bedingung wurde durch passende Wahl des Reaktionsgefäßes, letztere dadurch erfüllt, daß man H_2 im großen Überschuß gegenüber J_2 einführte, so daß das Gleichgewicht erst bei praktisch völligem Verbrauch von J_2 erreicht gewesen wäre. Da in obiger Gleichung alle Größen außer k_1 experimentell zu ermitteln waren, konnte sie zur Bestimmung von k_1 dienen.

Die so gefundenen Konstanten k_1 sind in Spalte IV der folgenden Tabelle angegeben und fügen sich den früher ermittelten gut ein.

Konstanten der Zerfalls- und Bildungsgeschwindigkeit von Jodwasserstoff nach Bodenstein.

I Temperatur		II	III	IV	V
t^0 C	T^0 abs.	k gef.	k_1 gef.	k_1 gef. (ström. Gas)	ber. $k_1 = \frac{k}{K}$
283°	556°	0,000000942	0,000119	—	0,0000796
302	575	0,00000326	0,000353	—	0,000239
326	599	—	0,00146	—	—
356	629	0,0000809	0,00676	—	0,00546
374	647	0,000230	0,0140	—	0,0146
393	666	0,000588	0,0379	—	0,0350
406	679	—	0,0568	0,0535*)	—
410	683	0,00137	0,0659	—	0,0784
427	700	0,00310	0,172	—	0,164
430	703	—	0,250	0,225	—
440	713	—	0,362	0,336	—
443	716	0,00670	0,375	—	0,337
508	781	0,1059	3,58	—	4,21

Zur Darstellung des Temperaturverlaufs der Geschwindigkeitskonstanten gibt Bodenstein die folgenden Interpolationsformeln:

$$\ln k = -\frac{12086,7}{T} + 15,865 \ln T - 92,4399$$

*) Der Unterschied gegen den interpolierten Wert entspricht einem Temperaturfehler von nur 3°.

oder genauer:

$$\ln k = -\frac{21922{,}5}{T} - 14{,}468 \ln T + 0{,}023055\,T + 104{,}185,$$

also unter Benutzung von lnK (vgl. S. 412) für den Bildungsvorgang:

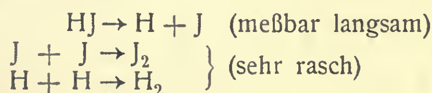
$$\ln k_1 = -\frac{21832}{T} - 12{,}872 \ln T + 0{,}01751\,T + 101{,}487.$$

Die Bildung und Zersetzung von HJ wird durch verschiedene Stoffe katalytisch beschleunigt, so durch poröse Körper (Courtois[1]), Lemoine), durch Platinschwamm (Corenwinder[617]), Blundell[619])). Freies Jod wird daher auch durch von Platin okkludierten Wasserstoff rasch reduziert (St. Cooke[620])), wovon auch bei der Darstellung von Jodwasserstoffgas Anwendung gemacht wird.

Nach Hautefeuille soll Platin das Gleichgewicht nicht beeinflussen, so daß bei Anwesenheit der katalysierenden Substanz von der Bildungs- und von der Zersetzungsseite her der gleiche Zersetzungsgrad erreicht werden soll; Bodenstein stellte indessen fest, daß das Platin an der Reaktion teilnimmt und den Zersetzungsgrad vergrößert.

Anders als die thermische Dissoziation im Dunkeln vollzieht sich die photochemische Dissoziation durch Licht, die schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, so doch vollständig verläuft. Die von Tyndall[545]) bei Bestrahlung von HJ-Gas mit elektrischem Licht beobachtete farbenprächtige Wolkenbildung dürfte auf die Freimachung und Kondensation von Jod zurückzuführen sein. Lemoine[621]) stellte fest, daß H und J sich unter dem Einfluß des Lichts bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich vereinigen, Bodenstein[622]), daß nach dreimonatiger Bestrahlung Jodwasserstoff vollständig zerlegt wird. Im Dunkeln geht die Zersetzung nicht vor sich, wie Lemoine nach einjähriger Versuchsdauer fand. Auf Grund der herrschenden Anschauungen ist jedoch nicht anzunehmen, daß die Zersetzung wirklich eine unbegrenzte sei, sondern es ist das Gleichgewicht als sehr weit zugunsten der Dissoziation verschoben zu betrachten.

Nach den Untersuchungen von Bodenstein verläuft die Lichtzersetzung des Jodwasserstoffs bei gewöhnlicher Temperatur monomolekular, nach der Geschwindigkeitsgleichung $dx = k(a - x)\,d(it)$, wo i die Lichtintensität, it also die jeweilige, zur Belichtung verwendete Lichtmenge, bedeutet. Für die Zersetzung ist etwa das Schema:



anzunehmen, bei dem also nur der erste Vorgang geschwindigkeitsbestimmend ist.

Würde HJ für kurzwelliges Licht starke Absorption zeigen, so könnte nach Luther[623]) die Erniedrigung der Reaktionsordnung der Lichtreaktion gegenüber der thermischen Dissoziation eine scheinbare sein. Das ist jedoch nach Bodenstein[624]) nicht der Fall, sondern die Reaktion verläuft in einem mit einem Mantel von HJ-Gas umgebenen Reaktionsgefäß geradeso, wie ohne diesen.

Der Einfluß der einzelnen Lichtgattungen drückt sich nach Lemoine[621]) unter annähernd gleichen Versuchsbedingungen durch folgendes Zahlenverhältnis aus:

	Dissoziationsgrad
Weiß (Glas)	0,08
Blau	0,04
Violett	0,01.

Die übrigen Strahlen sind ohne Einfluß. Daß die kurzwelligen Strahlen besonders wirksam sind, geht auch daraus hervor, daß die Dissoziation des Jodwasserstoffgases bei gewöhnlicher Temperatur auch unter dem Einfluß des Lichts der Quecksilberdampflampe und der stillen elektrischen Entladung eintritt (Smits und Aten[171]). Über den photochemischen Energieumsatz vgl. [1508]).

Der Brechungsexponent von HJ-Gas für die D-Linie beträgt bei 0^0 1,000911 (Mascart[603])), woraus für die Molekularrefraktion (n^2) 13,62 folgt.

Das Gas ist nach Faraday[590]) in atmosphärischer Luft diamagnetisch. Das Licht der elektrischen Entladung in einer HJ-Atmosphäre ist prachtvoll blauviolett (Lepsius[1222])). Vergl. [178, 1403]).

Die Schallgeschwindigkeit in HJ-Gas bei 0^0 beträgt $157,1 \pm 0,1$ m (Strecker[602])).

Chemisches Verhalten von Jodwasserstoffgas. Fluor zersetzt HJ unter lebhafter Feuererscheinung und Bildung von JF_5 (Moissan[377])), ebenso Chlor und Brom unter Bildung von JCl und JCl_3 oder JBr (Gay-Lussac[2])). Für die einfache Substitution



$$2\,HJ + Cl_2 \rightleftarrows J_2 + 2\,HCl$$

ist die Gleichgewichtskonstante gegeben durch das Verhältnis der Dissoziationskonstanten von Jodwasserstoffgas und Chlorwasserstoffgas, mithin, wenn man bei Zimmertemperatur die erstere rund gleich 10^{-3}, die letztere gleich 10^{-34} setzt,

$$K_{HJ+Cl_2} = \frac{[J_2]\cdot[HCl]^2}{[Cl_2]\cdot[HJ]^2} = 10^{31},$$

und entsprechend für die Reaktion mit Brom:

$$K_{HJ+Br_2} = \frac{[J_2]\cdot[HBr]^2}{[Br_2]\cdot[HJ]^2} = \frac{10^{-3}}{4\cdot 10^{-20}} = 2,5\cdot 10^{16}.$$

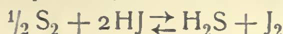
Beide Substitutionen verlaufen also praktisch quantitativ.

Für die Reaktion $4\,HJ + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O + 2\,J_2$ gilt entsprechend, wenn man die Konstante der Wasserdissoziation bei 25^0 nach Nernst und v. Wartenberg annimmt:

$$K_{HJ+O_2} = \frac{[J_2]^2\cdot[H_2O]^2}{[O_2]\cdot[HJ]^4} = \frac{10^{-6}}{5\cdot 10^{-83}} = 2\cdot 10^{76}.$$

Auch Sauerstoffgas sollte also bei gewöhnlicher Temperatur HJ quantitativ zersetzen; wegen seiner Reaktionsträgheit geschieht dies jedoch nur sehr langsam (Damoiseau[627])); dagegen verbrennt HJ in der Hitze, im Volumverhältnis 4:1 mit O_2 gemischt, mit roter Flamme (Berthelot[628])) zu Jod und Wasser (vgl. auch Gay-Lusac[138])). Bei Gegenwart von feuchtem rotem Phosphor im Sonnenlicht reagieren die beiden Gase auch bei gewöhnlicher Temperatur miteinander.

Schwefel und Selen zersetzen HJ unter Bildung von H_2S und H_2Se schon bei gewöhnlicher Temperatur; über das Gleichgewicht



$$\tfrac{1}{2}\,S_2 + 2\,HJ \rightleftarrows H_2S + J_2$$

vgl. S. 394. Das Gleichgewicht



$$Se + 2\,HJ \rightleftarrows H_2Se + J_2$$

wurde von Rolla[1498, 1505]) mit amorphem Selen und festem Jod untersucht; die Gleichgewichtskonstante $K = [HJ]^2/[H_2Se]$ sinkt zwischen 0 und 27° von 2,56 auf 1,37, woraus für die Wärmetönung der Reaktion im Sinne von links nach rechts — 3950 cal folgt.

Des doppelten Austausches von Chlor gegen Jod mit HJ sind folgende Verbindungen fähig: S_2Cl_2, PCl_3, $SbCl_3$, $AsCl_3$ bei gewöhnlicher, NH_4Cl, $SiCl_4$, $TiCl_4$ und eine Reihe anderer Chloride bei höherer Temperatur (Hautefeuille[612])).

Wird HJ über weißen Phosphor geleitet, so schmilzt dieser und liefert neben PJ_3 glänzende Nadeln von PH_4J, Phosphoniumjodid, während sich ein Teil des weißen Phosphors in roten verwandelt:

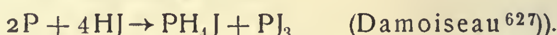
$$2P + 4HJ \rightarrow PH_4J + PJ_3 \qquad \text{(Damoiseau}^{627}\text{))}.$$

Letztere Verbindung entsteht auch beim Zusammenbringen von HJ mit gasförmigem Phosphorwasserstoff, PH_3 (Rose[629])).

Mit trockenem Ammoniak gibt HJ, ähnlich wie HBr, eine Reihe von wasserfreien Doppelverbindungen mit folgenden Dampfspannungen (Troost[630])):

1. Biammoniakat: $HJ \cdot 2NH_3$.

Dissoziationsspannung in mm Hg:



t°	p	t°	p
— 27,0°	10	+ 9°	100
— 16,0	17	19	180
— 14,0	20	27	280
— 10,0	27	35	455
— 5,8	38	50	944
0,0	57	56	1140

2. Tetraammoniakat: $HJ \cdot 4NH_3$.

Schmelzpunkt — 12°. Die Flüssigkeit neigt zu Unterkühlung. Die Dissoziationsspannungen wachsen rascher als bei der vorigen Verbindung:

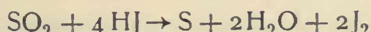
t°	p	t°	p
— 27,0°	130	0,0°	380
— 23,0	135	+ 9,9	580
— 19,0	150	14,6	700
— 14,0	180	19,5	840
— 9,8	235	25,0	995
— 5,0	290	30,0	1160

3. Heptaammoniakat: $HJ \cdot 7NH_3$. Schmelzpunkt — 28°.

t°	p	t°	p
— 29,9°	435	— 5,0°	1035
— 25,0	510	0,0	1250
— 21,2	575	+ 4,7	1415
— 17,0	655	9,4	1620
— 12,8	770	11,4	1735
— 6,0	1000		

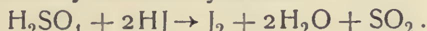
Das Heptaammoniakat scheint nicht das letzte Glied der Reihe zu sein. Diese Verbindungen sind wohl sämtlich als Ammoniakate des Ammoniumjodids aufzufassen.

Die von Dumas[634]) beobachtete Einwirkung von SO_2 auf HJ unter Bildung von S und J nach der Gleichung:



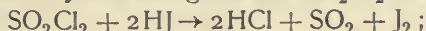
$$SO_2 + 4\,HJ \rightarrow S + 2\,H_2O + 2\,J_2$$

dürfte bei völliger Trockenheit beider Gase wohl ausbleiben[98]. Schwefelsäure von 63 Proz. wirkt auf HJ bereits oxydierend:



$$H_2SO_4 + 2\,HJ \rightarrow J_2 + 2\,H_2O + SO_2\,.$$

Beim Einleiten von HJ-Gas in S_2Cl_2 entsteht HCl zuerst unter Abscheidung von Jod, später unter Bildung von H_2S (Hautefeuille[612]). Selbst in einer Kältemischung reagiert HJ-Gas energisch auf SO_2Cl_2 nach



$$SO_2Cl_2 + 2\,HJ \rightarrow 2\,HCl + SO_2 + J_2\,;$$

daneben vollzieht sich



$$SO_2Cl_2 + 6\,HJ \rightarrow 2\,HCl + 2\,H_2O + 3\,J_2 + S$$ (Besson[637]).

Von P_2O_5 wird HJ nicht absorbiert[633]. Hingegen wird es durch $POCl_3$ bei tieferer Temperatur reichlich absorbiert und reduziert bei höherer Temperatur $POCl_3$ zu PCl_3, das durch den Überschuß des HJ in PJ_3 verwandelt wird; es scheint hierbei die Bildung von POJ_3 nicht ausgeschlossen (Besson[637]). Ganz analog ist das Verhalten gegenüber $PSCl_3$; die Flüssigkeit wird unter Entweichen von HCl und H_2S schwarz, wobei sich ebenfalls PJ_3 bildet (Besson[638]).

Mit N_2O reagiert HJ nach der Gleichung (Austen[639]):



$$N_2O + 10\,HJ \rightarrow 2\,NH_4J + H_2O + 4\,J_2\,.$$

Mit NO_2 oder HNO_2 liefert HJ-Gas J, H_2O und NO (Gay-Lussac[138]); läßt man in einen mit HJ-Gas gefüllten Zylinder rauchende Salpetersäure eintropfen, so zerfällt das Gas mit roter Flamme unter Abscheidung von J (Hofmann[1239]). Die Reaktion erfolgt nach $2HNO_2 + 2HJ \rightarrow 2NO + J_2 + 2H_2O$ und kann auch durch Eintropfen von konzentrierter H_2SO_4 in eine Lösung von $KNO_2 + KJ$ hervorgerufen werden (Winkler[1240]). Dieselbe Reaktion geben N_2O_3 und N_2O_4. Salpetrigsäureester wird unter Entwicklung von NO bis zu NH_3 reduziert (Chapman[640]). Arsenite und Nitrate werden vollständig zersetzt, wobei häufig Explosionen eintreten (E. F. Smith und F. L. Meyer[641]). Über erhitztem $KClO_3$ verbrennt Jodwasserstoff mit roter Flamme unter Jodausscheidung (Austen[639]).

Von Holzkohle wird Jodwasserstoffgas sehr begierig absorbiert; bei 24,2° C und 760 mm Druck absorbiert 1 g Holzkohle 0,142 g (= 25 ccm) Gas, wobei auf 1 Mol HJ 21017 cal entwickelt werden (Favre[648]).

Jodwasserstoffgas wird durch Hg sofort zerlegt (Berthelot[632]). Brennendes Mg, in eine HJ-Atmosphäre eingeführt, brennt einen Augenblick weiter und verlischt dann, ebenso Na (Austen[639]).

Darstellung von Jodwasserstoffgas. Zur Darstellung vollkommen reinen, trockenen Gases kommt nur die direkte Synthese aus den Elementen in Betracht, wofür die S. 416 angegebenen Gesichtspunkte maßgebend sind. Nach Bodenstein[642] wird hierzu Wasserstoff durch Einleiten in siedendes Jod mit Joddämpfen gesättigt; die beiden Elemente werden dann über Platinschwamm in einer erhitzten Verbrennungsröhre vereinigt. Letztere soll zur Kondensation des überschüssigen Joddampfes am Ende verjüngt und nach abwärts gebogen sein und direkt in eine gekühlte Vorlage münden. Die Rohrverbindungen dürfen nicht aus Kautschuk, sondern müssen aus Asbest hergestellt sein. Die Ausbeute beträgt nach Beckmann und Waentig[1362] 60 Proz., nach Bodenstein 90 Proz.

Die direkte Zerlegung der Jodide durch nichtflüchtige Sauerstoffsäuren führt meist nicht zum Ziel, da diese im allgemeinen durch HJ reduziert werden;

doch läßt sich HJ-Gas durch Erhitzen von geschmolzener Metaphosphorsäure mit dem doppelten Gewichte KJ erhalten (Lepsius[1222]). Ferner kann eine Reihe von Methoden angewandt werden, die weiter unten (vgl. S. 426) bei der Darstellung von wässeriger Jodwasserstoffsäure beschrieben sind, insbesondere die Methode von L. Meyer (vgl. S. 428), bei der dann vorteilhaft statt Wasser eine starke Jodwasserstofflösung verwendet wird. Trockenes Jodwasserstoffgas kann übrigens auch indirekt aus wässeriger Jodwasserstoffsäure erhalten werden, indem man letztere aus einem Tropftrichter auf Phosphorpentoxyd tropfen läßt und durch geeignete Regulierung des Zuflusses einen kontinuierlichen Gasstrom erzeugt (Vanderberghe[643]), Ruff[644])); das so erhaltene Gas ist jedoch anfänglich durch freies Jod verunreinigt; um es von Jodspuren zu befreien, kann man es mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure oder mit gesättigter CaJ_2-Lösung waschen oder durch feuchten, auf Glasperlen verteilten roten Phosphor streichen lassen, wobei allerdings immer eine Verunreinigung durch PH_3 erfolgt. Als Trockenmittel verwendet man Phosphorpentoxyd, wenn man nicht vorzieht, die Feuchtigkeit in einem gekühlten U-Rohre absetzen zu lassen.

Jodwasserstoff als Mischungsbestandteil.

Jodwasserstoff und Wasser. Jodwasserstoffgas besitzt große Affinität zu Wasser, so daß es in feuchter Luft weiße Nebel bildet; es löst sich in Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Ein Volum Wasser absorbiert bei 10° ungefähr 425 Volumina Gas; die entstehende Flüssigkeit ist farblos, von stark saurem Geschmack und stark saurer Reaktion (Gay-Lussac[138])).

Aus der Tatsache, daß die Menge des aufgenommenen Gases sich bei Erniedrigung der Temperatur nur wenig ändert, schloß Berthelot[645]) auf die Existenz eines Hydrats in der wässerigen Lösung, dessen Zusammensetzung er zwischen $HJ \cdot 3H_2O$ und $HJ \cdot 4H_2O$ annahm. Phasentheoretisch wurde das System $HJ + H_2O$ von Pickering[646]) untersucht; nebenstehende Fig. 1, die die Gefrier- und Sättigungspunkte von Jodwasserstofflösungen wachsender Konzentration darstellt, gibt eine Übersicht über die Verhältnisse.

Aus der Kurve und der Analyse der einzelnen Kristallarten lassen sich 3 Hydrate ableiten:

Dihydrat	$HJ \cdot 2H_2O$	(Schmelzpunkt etwa — 43°)
Trihydrat	$HJ \cdot 3H_2O$	(„ „ — 48°)
Tetrahydrat	$HJ \cdot 4H_2O$	(„ „ — 36,5°).

Beim Einleiten von HJ in eine durch eine Kältemischung abgekühlte Lösung von Jodwasserstoff erstarrt die ganze Masse schließlich in Form großer, strahliger, weicher Kristalle des Dihydrats.

Durch Wasserzusatz zu einer Lösung der Zusammensetzung $HJ + 2H_2O$ (Schmelze des Dihydrats) wird die Sättigungstemperatur zunächst erniedrigt, bis bei einer Zusammensetzung zwischen 72 und 73 Proz. HJ der eutektische Punkt von Dihydrat und Trihydrat erreicht ist. Jenseits dieser Zusammensetzung ändert sich die Art der ausgeschiedenen Kristalle, sie werden klein und sandig: Trihydrat. Bei weiterem Wasserzusatz steigt nun der Sättigungspunkt bis zu einem Maximum bei — 48° und 70,4 Proz. HJ, dem Schmelzpunkt des Trihydrats. Ein weiteres Fallen der Kurve führt zum nächsten eutektischen Punkt. Das hier neu auftretende Hydrat ist durch das folgende Maximum bei — 36,5° und 63,65 Proz. HJ (im Mittel) charakterisiert; es entspricht dies

einer Zusammensetzung $HJ \cdot 4{,}06\ H_2O$, also dem Tetrahydrate (große, durchsichtige und sandige Kristalle). Die bei 48 bis 49 Proz. HJ einsetzende Eiskurve zeigt bei etwa 30 Proz. einen deutlichen Krümmungswechsel, einem Hydrate $HJ \cdot 17\,H_2O$ (30,9 Proz. HJ theor.) entsprechend. Auf die Existenz eines solchen scheint auch die Zunahme der Lösungswärmen nach Berthelot[645a]) (für 30 Proz. HJ) und Thomsen[647]) (für 35 Proz. HJ) hinzudeuten, während die Dichten nach Topsoë einen Krümmungswechsel bei etwa 25 Proz. aufweisen. Doch sind die Messungen nicht genau genug und auch an sich nicht geeignet, um sichere Schlüsse zu ziehen.

Auf die Existenz eines Hydrats $HJ \cdot 4{,}7\,H_2O$ hatte Berthelot[645a]) aus den HJ-Partialdrucken der wässerigen Lösungen geschlossen; dieses Hydrat dürfte jedoch dem Tetrahydrat entsprechen.

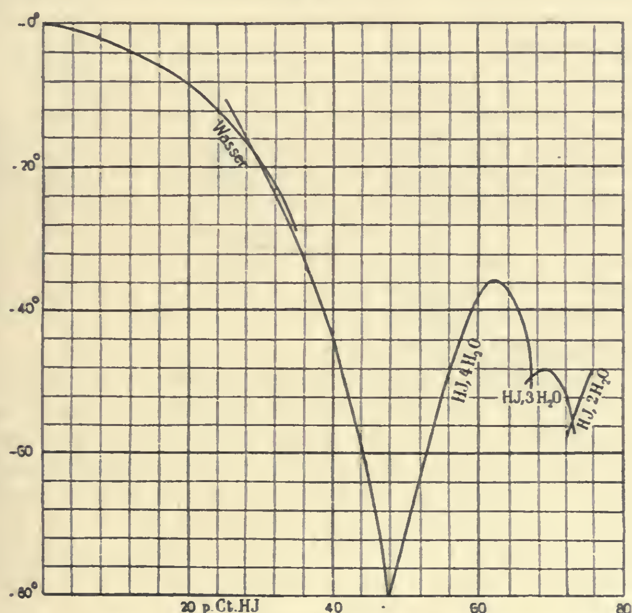
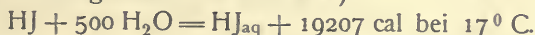


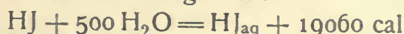
Fig. 1. Gefrier- und Sättigungspunkte von Jodwasserstoffsäure.

Wässerige Lösungen von Jodwasserstoff haben stark saure Eigenschaften: Jodwasserstoffsäure. Ihre Bildungswärme bei der Lösung des HJ-Gases in Wasser beträgt nach Thomsen[647])



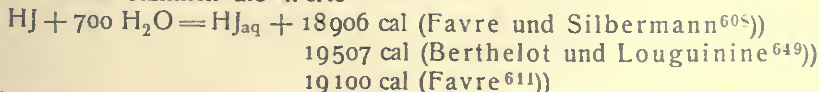
$$HJ + 500\,H_2O = HJ_{aq} + 19207 \text{ cal bei } 17^0 \text{ C.}$$

Dieser Wert ist jedoch nach Cottrell[595]) mit Rücksicht auf die den Thomsenschen Untersuchungen zugrunde gelegten Werte der Atomgewichte zu korrigieren, so daß sich als richtiger Wert



$$HJ + 500\,H_2O = HJ_{aq} + 19060 \text{ cal}$$

ergibt. Hiermit stimmen die Werte



$$HJ + 700\,H_2O = HJ_{aq} + 18906 \text{ cal}$$ (Favre und Silbermann[608]))
19507 cal (Berthelot und Louguinine[649]))
19100 cal (Favre[611]))

gut überein.

Thomsen[647]) hat die Werte der integralen Lösungswärme y auch für ver-

schiedene Konzentrationen bestimmt. Die Werte sind in der folgenden Tabelle, ohne Rücksicht auf die Korrektion nach Cottrell, angegeben. Diese Lösungswärme läßt sich nach E. Bose[650]) als kubische Funktion von x, den Gewichtsprozenten Wasser in der Mischung, gut darstellen, nämlich durch eine Gleichung von der Form

$$y = ax + bx^2 + cx^3,$$

in der $a = 760{,}4683$, $b = -10{,}130416$, $c = 0{,}044749136$.

Aus diesem Ansatz für y läßt sich durch Differentiation der Wert der differentialen Verdünnungswärme herleiten, d. i. der Wärmetönung, die bei der Zuführung von einem Mol H_2O zu einer sehr großen Menge der Lösung vom H_2O-Gehalt x auftritt:

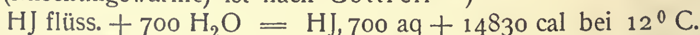
$$\frac{dy}{dn} = (1{,}07007 - 0{,}0285094\,x + 0{,}000188902\,x^2)\,(100 - x)^2.$$

Mol H_2O/Mol HJ n	Proz. H_2O x	Lösungswärme y bei 17⁰	Verdünnungswärme auf HJ + 300 aq
2	21,98	12540	6670
3	29,72	14810	4400
5	41,33	17380	1830
10	48,50	18580	633
20	73,81	18990	220
50	87,57	19140	70
100	93,40	19180	30
500	98,60	19210	—
∞	100,00	—	—

Eine entsprechende Formel von Berthelot[649]) ist ungenau.

Wie die obigen Werte zeigen, ist eine Lösung von der Zusammensetzung HJ · 100 aq schon als „ideal verdünnte" Lösung zu betrachten, d. h. ein weiterer Wasserzusatz bewirkt keine wesentliche Wärmeentwicklung mehr.

Die Bildungswärme in wässeriger Lösung aus den Elementen ist bereits S. 408 angegeben. Die Bildungswärme aus flüssigem Jodwasserstoff und Wasser (Mischungswärme) ist nach Cottrell[595])



HJ flüss. + 700 H_2O = HJ, 700 aq + 14830 cal bei 12⁰ C.

Für die Dichte wässeriger Jodwasserstoffsäure sind folgende Werte bekannt:

t⁰	Proz. HJ	Dichte	t⁰	Proz. HJ	Dichte	t⁰	Proz. HJ	Dichte
13,5⁰	2,286	1,017	13,0⁰	45,71	1,4865	15⁰	5	1,045
13,5	7,019	1,0524	13,0	48,22	1,582	15	(5,9)	(1,053)
13,5	10,15	1,077	13,5	49,13	1,542	15	10	1,091
13,0	12,21	1,095	13,0	50,75	1,5727	15	15	1,138
13,5	13,09	1,102	12,5	52,43	1,603	15	(18,5)	(1,175)
13,5	15,73	1,126	14,0	53 93	1,630	15	20	1,187
13,5	19,97	1,164	13,7	56,15	1,674	15	25	1,239
13,8	22,63	1,191	13,0	57,28	1,696	15	30	1,296
13,8	25,86	1,225	12,5	57,42	1,703	15	(30,3)	(1,297)
13,5	28,41	1,2535	13,7	57,64	1,706	15	35	1,361
13,5	30,20	1,274	12,0	57,74	1,708	15	(39,2)	(1,442)
13,0	33,07	1,309				15	40	1,438
13,0	36,07	1,347	14,0	5,09	1,0379*)	15	45	1,533
13,0	38,68	1,382				15	(47,2)	(1,551)
13,0	40,45	1,413				15	50	1,650
13,0	43,39	1,451				15	(51,9)	(1,708)

*) Kohlrausch[637]).

Die Dichten für die Temperaturen um 13⁰ sind von Topsoë[651]), die bei 15⁰ von Wright[652]) ermittelt; von den letzteren sind die eingeklammerten direkt bestimmt, die übrigen interpoliert. Wie ersichtlich, nimmt die Dichte nicht proportional dem Gehalte an HJ zu.

Dichte wässeriger HJ-Lösungen, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, nach Perkin[1223]):

t⁰	Proz. HJ	Dichte	t⁰	Proz. HJ	Dichte
10⁰	42,7	1,4536	20⁰	20,77	1,1754
15	20,77	1,1770	20	31,77	1,2962
15	31,77	1,2977	20	42,7	1,4484
15	42,7	1,4507	25	42,7	1,4467

Dichte wässeriger HJ-Lösungen bei 18⁰, bezogen auf Wasser gleicher Temperatur, nach Heydweiller[1430]):

Mole HJ/l	0,0998	0,1990	0,4979	0,9942	2,032	4,020	5,460
$D_{18°}$	1,00914	1,01828	1,04574	1,09131	1,1873	1,3710	1,5054.

Das Molekularvolum einer Lösung von der Zusammensetzung $HJ \cdot nH_2O$ ist nach Berthelot[649]) gegeben durch den Ausdruck $V = 18n + 3{,}55$.

Die mit HJ-Gas von Atmosphärendruck gesättigte Lösung besitzt das spezifische Gewicht 1,99 bis 2,00 und erzeugt an der Luft weiße Nebel („rauchende Jodwasserstoffsäure", vgl. bei HCl S. 128).

Die Siedepunktskurve der Jodwasserstofflösungen für Atmosphärendruck (genauer 774 mm) zeigt bei 127⁰ ein Maximum (Roscoë[654])). Aus theoretischen Gründen müssen daselbst Dampf und Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung (57,0 Proz. HJ) besitzen (Konowalow[655])); es ist also nicht möglich, durch fraktionierte Destillation bei gewöhnlichem Druck zu einer höheren Konzentration als der angegebenen zu kommen. Wird verdünnte Säure destilliert, so geht zuerst mehr Wasser, wird eine konzentrierte Säure destilliert, mehr Jodwasserstoffgas so lange über, bis die angegebene Zusammensetzung erreicht ist (Berthelot[645a])). Daß der konstant siedende Rest sich sonach wie ein einheitlicher Stoff verhält, brachte Bineau[656]), der als erster diese Verhältnisse untersuchte, auf den Gedanken, daß hier ein Hydrat $HJ \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$ (entsprechend 56,26 Proz. HJ) vorliege. Diese Auffassung ist widerlegt durch die von Roscoë[654]) konstatierte Verschiebung der Zusammensetzung des konstant übergehenden Rückstandes mit Temperatur und Druck.

Wegen der Zersetzlichkeit der Jodwasserstoffsäure wurden diese Versuche nicht durch Sieden bei verschiedenem Druck, sondern mittels Durchleiten von Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen bis zur gleichbleibenden Zusammensetzung des Rückstandes ausgeführt; der zugehörige Druck von $HJ + H_2O$ wurde dabei also nicht gemessen. Es ergaben sich folgende Mittelwerte:

bei 15 bis 19⁰ 60,4 Proz. HJ im Rückstand
„ 100⁰ 58,3 „ „ „ „

denen sich der oben genannte Siedepunkt

127⁰ 57,0 Proz.

gut anschließt.

Der HJ-Partialdruck wässeriger Jodwasserstoffsäure ist wegen der großen Affinität von HJ zu H_2O äußerst gering; auf dynamischem Wege (im Stickstoffstrome) wurde er für konzentrierte Säuren bei einigen Temperaturen von Stegmüller[570]) gemessen:

Mol HJ im l	t ⁰	$p_{HJ} \cdot 10^4$ Atm.	Mol HJ im l	t ⁰	$_{HJ} \cdot 10^4$ Atm.
5,8	31,6⁰	0,112	4,62	31,6⁰	0,0121
5,8	55,2	0,873	4,62	55,2	0,107
5,8	81,6	6,61	4,62	81,6	0,964

Jodwasserstoffsäure ist als starke Säure gleich den übrigen Halogenwasserstoffsäuren sehr weitgehend elektrolytisch dissoziiert. Demgemäß ist auch ihre Neutralisationswärme normal (Thomsen[607]); die Werte von Favre und Silbermann[608]) sind fehlerhaft und viel zu hoch.

Bezüglich ihrer Leitfähigkeit, katalysierender und invertierender Wirkung kommt die Säure bei gleicher Verdünnung der Bromwasserstoffsäure nahezu gleich (Ostwald[605]); vgl. auch [1430]). Ist die katalysierende Wirkung der Salzsäure auf die Esterverseifung gleich 100, so ist die der Jodwasserstoffsäure 96,3 (Ostwald[664]). Dem entspricht u. a. die Gefrierpunktserniedrigung; der van't Hoffsche Faktor i erreicht nahezu den Wert 2.

Molekulare Leitfähigkeit nach Ostwald[658]) bei 25⁰ C:

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024 l/Mol
Λ	364	376	384	391	397	402	405	406	406	404 ;

das scheinbare Maximum von Λ zwischen $v = 256$ und $v = 512$ schreiben Arrhenius und Kohlrausch[660]) übereinstimmend sekundären Ursachen zu.

Molekulare Leitfähigkeit nach Heydweiller[1430]) bei 18⁰ C:

Mole HJ/l	0,0998	0,1940	0,4979	0,9942	2,032	4,020	5,460
Λ	346,9	339,8	322,5	297,5	253,6	178,0	134,3
Λ/Λ_∞	0,913	0,894	0,849	0,783	0,667	0,468	0,353.

Die spezifische Leitfähigkeit bei 14⁰ läßt sich durch die empirische Interpolationsformel $\varkappa = 2{,}6575\,p$ rezipr. Ohm ausdrücken, wo 100 p den Prozentgehalt der Lösung bedeutet (Kohlrausch[657]).

Die Summe der Beweglichkeiten von H· und J′ bei 18⁰ gibt:

$$\Lambda_\infty = u_\infty + v_\infty = 315 + 66{,}5 = 381{,}5, \text{ nach Heydweiller } 380{,}0.$$

Der Temperaturkoeffizient berechnet sich aus den Temperaturkoeffizienten der beiden Ionenbeweglichkeiten zu $\alpha_{18^\circ} = 0{,}0162$, während nach Kohlrausch-Holborn[659]) in guter Übereinstimmung damit

$$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22} = 0{,}0157 \text{ gilt.}$$

Der Diffusionskoeffizient (vgl. auch [661]) nach der Nernstschen Formel ist für 18⁰ C in den üblichen Einheiten (cm, Tage)

$$D_{18^\circ} = 0{,}04485 \cdot \frac{uv}{u + v} = 2{,}46\,.$$

Die Steighöhen von Jodwasserstoffsäure in Lackmus- oder Kongopapier fand Skraup[662]) nahe gleich denen der übrigen starken Säuren bei äquivalenten Konzentrationen; somit dürften Jodwasserstofflösungen letzteren im kapillaren Verhalten recht ähnlich sein. An Kohle adsorbierte Chloride werden durch Jodwasserstoffsäure teilweise verdrängt[1384]).

Entsprechend der starken elektrolytischen Dissoziation zeigt auch Jodwasserstoffsäure ein anomales magnetisches Drehungsvermögen, fast doppelt so groß wie bei normalen Stoffen; es nimmt mit steigender Verdünnung bis $v = 6$ bis 7 l/Mol zu, um dann konstant zu bleiben (Perkin[663]). Über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Ionisation vgl.

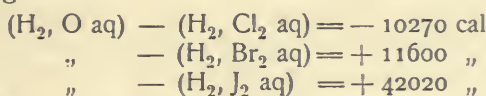
Schwers[1389]). Jodwasserstoffsäure ist die einzige Säure, bei der die Lichtbrechung nicht mit steigender Ionisation zunimmt[1495]).

Das Verhalten der Jodwasserstoffsäure als anodischer Depolarisator hat Weigert[667]) untersucht und dabei zwei Grenzstromgebiete beobachtet; zunächst ($\varepsilon_h = +0{,}8$ bis $+1{,}24$ Volt) wird J' zu J_2 oxydiert; bei 1,24 Volt setzt Umwandlung des Jods in Jodat ein.

Chemisches Verhalten von Jodwasserstoffsäure. Die anderen Halogene zersetzen Jodwasserstoffsäure unter Jodabscheidung, Fluor sogar bei 0^0 unter Feuererscheinung (Moissan[625])).

Jodwasserstoffsäure sowie saure Lösungen von Jodiden sind im Dunkeln und im Licht bei Abschluß von Sauerstoff vollkommen beständig (Leeds[557])); nur bei Gegenwart von Sauerstoff tritt, und zwar durch Licht beschleunigt, eine Oxydation unter Jodausscheidung ein[613, 668, 669]); das ausgeschiedene Jod löst sich in der Flüssigkeit und verleiht ihr eine braune Farbe[656]). Doch kann man das entbundene Jod durch einen Zusatz von reinen Kupferdrehspänen entfernen; das gebildete Cu_2J_2 löst sich nicht in der Flüssigkeit[1238]). Wegen der Oxydationsfähigkeit der Säure gelingt die Destillation unter Farblosbleiben der Flüssigkeit nur in einer indifferenten Atmosphäre von Kohlendioxyd oder Wasserstoff[651]).

Die leichte Zersetzbarkeit der Jodwasserstoffsäure gegenüber den anderen Halogenwasserstoffsäuren fand Thomsen[670]) im Anschluß an das sogenannte Berthelotsche Prinzip durch den Vergleich der Bildungswärmen in wässeriger Lösung nahegelegt:

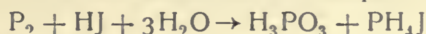


$$\begin{aligned}(H_2, O\,aq) &- (H_2, Cl_2\,aq) = -10270 \text{ cal}\\ \text{„} &- (H_2, Br_2\,aq) = +11600 \text{ „}\\ \text{„} &- (H_2, J_2\,aq) = +42020 \text{ „}\end{aligned}$$

Danach bleibt die Bildungswärme des Jodwasserstoffs am meisten hinter der des Wassers zurück. Wiewohl diese Zahlen, wie wir heute wissen, kein genaues Maß der Affinitätsunterschiede liefern, so können sie doch zur ersten Orientierung dienen. Näheres über die Oxydation des Jodwasserstoffs vgl. S. 538.

Jodwasserstoffsäure ist, wie bereits aus dem Gesagten hervorgeht, ihrem Gehalt an J'-Ion entsprechend, ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Jod unter Bildung von J_3' (vgl. S. 444).

Konzentrierte reine Jodwasserstoffsäure gibt, mit rotem Phosphor auf 160^0 erhitzt, phosphorige Säure und kristallisiertes Phosphoniumjodid nach



$$P_2 + HJ + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + PH_4J$$

(Oppenheim[671]), Damoiseau[627])).

Durch S und Se wird die Säure beim Erhitzen unter Bildung der entsprechenden Wasserstoffverbindung (Hautefeuille[612])) zersetzt, ebenso durch H_2SO_4 und Sulfate unter Bildung von H_2S; hierauf gründet sich eine analytische Sulfatbestimmung (vgl. [1405])).

Konzentrierte Jodwasserstoffsäure ist eines der besten Lösungsmittel für Silber, das es mit größter Heftigkeit unter Wasserstoffentwicklung angreift. In der Kälte hört die Reaktion ungefähr dann auf, wenn die Flüssigkeit mit AgJ gesättigt ist, beginnt aber beim Erwärmen wieder; es setzt sich dann die Verbindung $AgJ \cdot HJ$ in langen weißen Nadeln ab (vgl. S. 454). Umgekehrt wird aber auch Silberjodid in Gegenwart von Wasser durch Wasserstoff in geringem Maße zersetzt; für das Zustandekommen dieser

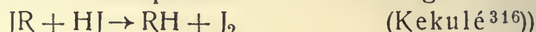
Reaktion ist offenbar die hohe Lösungsaffinität des entstehenden HJ von wesentlicher Bedeutung. Über das Gleichgewicht dieser Reaktion zwischen Ag, H_2, AgJ und HJ vgl. Danneel[1506]) (s. Bd. II, 1, S. 691). Pd reagiert mit der Säure nur sehr schwach, jedoch mit merklicher Wasserstoffentwicklung. Au und Pt entwickeln zwar keinen Wasserstoff in merklicher Menge, lösen sich jedoch bei Gegenwart von Sauerstoff mit der Zeit in der Säure auf (St. Claire-Deville[587])). Die Säure löst auch die meisten andern Metalle wie Ba, Fe, Zn, Cd, ferner Pb, Cu und Hg (Berthelot[632])), mit letzterem HgJ_2 oder Hg_2J_2 bildend, je nachdem HJ oder Hg in Überschuß vorhanden ist[633])).

Ebenso wie bei Ag, so bilden sich auch bei Auflösung von SnJ_2 PbJ_2 usw. die entsprechenden Halogenosäuren[588, 672]) (vgl. S. 454).

Die Auflösungsgeschwindigkeit von bleihaltigem Zink in HJ zeigt eine geringere Anfangsgeschwindigkeit als in HCl, steigt aber nach beendigter „Induktionsperiode" so stark an, daß die Geschwindigkeit der Auflösung in HCl erreicht wird (Spring und van Aubel[1225])). Bei Auflösung von auf aluminothermischem Wege hergestelltem Chrom zeigt der Auflösungsvorgang ein rasch erreichtes Geschwindigkeitsmaximum und nimmt dann wieder ab; bei Zimmertemperatur ist die zur Einleitung der Auflösung erforderliche Minimalkonzentration der Säure 2,40 bis 2,20 Mol/l, bei erhöhter Temperatur 2,00 bis 1,70 (Döring[1226])), nach Hittorf[1229]) in der Siedehitze 2,35 Mol/l; es entsteht hierbei CrJ_2, das infolge seiner Selbstoxydation HJ unter H_2-Entwicklung reduziert und den Auflösungsvorgang daher in spezifischer Weise beeinflußt; vgl. auch [1227]).

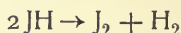
Konzentrierte Jodwasserstoffsäure absorbiert langsam NO unter Bildung von NH_3 und Abscheidung von Jod[640]). Über die Löslichkeit von $BaSO_4$ vgl. [1228]).

In der organischen Chemie ist die Einwirkung konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf organische Jodderivate entsprechend den Gleichungen:



$$JR + HJ \rightarrow RH + J_2 \qquad \text{(Kekulé[316]))}$$

und



$$2\,JH \rightarrow J_2 + H_2$$

von Wichtigkeit. Die letztere, hydrierende, Reaktion wird am besten im Druckrohr bei 275° (etwa 100 Atm. Druck) vorgenommen und bildet eine universelle Methode zur vollkommenen Reduktion von Alkoholen und nahezu vollkommenen von sauerstoffhaltigen Arylverbindungen, sowie zur Hydrierung von Kohlenwasserstoffen und Aminen (unter Ammoniakbildung) (Berthelot[679])). Sie wird ferner zur Bestimmung der Methoxylgruppen nach Zeisel[343]) verwendet. Über ihre sonstige Verwendung in der organischen Chemie vgl. [344]).

Reinkulturen verschiedenster Mikroben, sowohl frische als auch getrocknete, machen aus verdünnter Jodwasserstoffsäure Jod frei[680, 681]).

Darstellung von Jodwasserstoffsäure. Folgende Reaktionen und Methoden finden Anwendung:

a) Direkte Vereinigung der Elemente,

b) Zersetzung von Wasserstoffverbindungen, wie H_2S, Kohlenwasserstoffen usw., mittels Jod,

c) Hydrolyse solcher Jod-Metalloidverbindungen, in denen Jod den negativen Bestandteil bildet,

d) Reduktion von Jod zu Jodion in saurer Lösung,

e) Zerlegung von Jodiden durch Säuren.

Ein Teil der angegebenen Methoden führt zu gasförmigem Jodwasserstoff; dieser wird in Wasser geleitet, das sich in einer gekühlten Vorlage befindet. Die höchst konzentrierte „rauchende" Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,99 bis 2,00 wird durch Sättigen des Wassers bei 0° erzeugt[682]). Direkt gewonnene schwächere Jodwasserstofflösungen können durch Destillation angereichert werden; dieses Verfahren führt jedoch wegen des Siedepunktsmaximums (vgl. S. 423) nie über einen Gehalt von 55 Proz. HJ (d = 1,76) hinaus. Nach Beckmann und Waentig[1362]) liefert dementsprechend die Sättigung von 100 g H_2O mit 132,6 g HJ eine konstant bei 127° siedende Lösung, die bei weiterem Einleiten bei 0° noch 124 g HJ aufnimmt, beim Erwärmen (die Gasentwicklung beginnt bei 40 bis 55°) aber wieder abgibt; gleichzeitig steigt auch der Siedepunkt wieder bis 127°. Wegen der Zersetzlichkeit durch Sauerstoff wird am besten im Wasserstoff- oder Kohlendioxydstrome destilliert. Eine schwache Färbung durch ausgeschiedenes Jod kann in verdünnteren Lösungen durch Schütteln mit Silberstückchen oder Kupferspänen entfernt werden.

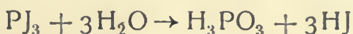
a) Diese Darstellungsweise wurde bereits S. 419 beschrieben.

b) Diese Darstellungsweise beruht auf der Verdrängung schwächer elektronegativer Elemente durch Jod (vgl. S. 417).

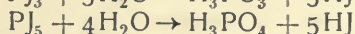
Nach Joß[683]) wird H_2S in eine Suspension von Jod in Wasser langsam eingeleitet, bis vollkommene Entfärbung eintritt. In dem Maße als sich HJ bildet, löst sich der Jodüberschuß auf und wird der Reaktion leichter zugänglich. Durch Zusatz von neuem Jod und etwas Wasser kann die Reaktion in Gang gehalten werden. Vom ausgeschiedenen Schwefel wird abfiltriert und die erhaltene Säure von der Dichte 1,56 durch Destillation auf 1,76 gebracht[405, 409, 684]). Das Verfahren von Cl. Winkler[685]), Einwirkung von H_2S auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Jod, ist nach Naumann[409]) zu verwerfen, da die Reaktion nur an der Trennungsfläche der beiden flüssigen Phasen erfolgt (vgl. auch Gay-Lussac[138]), s. S. 395). Nach Joß kann auch zuerst durch Verreiben von Jod mit Bleifeile Bleijodid hergestellt und dieses in wässeriger Suspension durch H_2S zerlegt werden.

Die durch die dehydrierende Wirkung des Jods auf Kohlenwasserstoffe gewonnene Säure ist stets durch Spuren organischer Verbindungen verunreinigt (Bodenstein[614])). Zur Darstellung dient ein Kohlenwasserstoff, der durch Erhitzen von Kopaïvaöl auf 300° oder Destillation desselben mit Wasserdampf erhalten wird[686]), oder das durch Sieden von Terpentin mit Schwefligsäurelösung und Auffangen des bei 300° übergehenden Anteils erhaltene Kolophen[687]). Auch kann[688]) ein Gemisch von gleichen Teilen Sand, Harz und Jod direkt destilliert und der Jodwasserstoff von der übergehenden braunen Flüssigkeit in einer Woulffschen Flasche getrennt werden.

c) Die älteren Methoden gingen von PJ_3 oder PJ_5 aus, die durch Wasser nach den Gleichungen



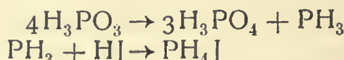
$$PJ_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HJ$$



$$PJ_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HJ$$

zerlegt werden (Gay-Lussac[138]), Rieckher[689]), Kolbe[690])); das Verfahren von Vigier[691]) ist nach Kolbe zu verwerfen. Praktischer ist es, nach Millon[692]) Wasser unmittelbar auf ein Gemenge von Jod und weißem oder noch besser (nach Personne[636]) und Liebig[693])) rotem Phosphor einwirken zu lassen. Es bilden sich hierbei vorübergehend PJ_3 und PJ_5, die nach den angegebenen Gleichungen zerlegt werden. Es ist jedoch nötig, für

Überschuß von Jod zu sorgen, um die phosphorige Säure zu oxydieren, da sonst nach



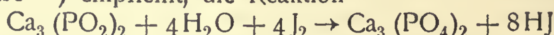
$$4\,H_3PO_3 \rightarrow 3\,H_3PO_4 + PH_3$$
$$PH_3 + HJ \rightarrow PH_4J$$

Phosphorwasserstoff und Phosphoniumjodid entstehen, was die Ausbeute verringert. Die besten Resultate liefert diese Methode in der Modifikation von L. Meyer[694]) (vgl. auch [1435])). Gepulvertes Jod (100 Teile) wird in einem Kolben mit 10 Teilen Wasser befeuchtet und ein Brei von 5 Teilen rotem Phosphor und 10 Teilen Wasser durch einen Tropftrichter erst langsam und dann nach Maßgabe der Reaktion zutropfen gelassen. Um die Reaktion zu mäßigen und eine gleichmäßige Wärmeverteilung zu erzielen, kann das Jod auch vorerst mit Sand gemengt werden. Das entwickelte Gas wird in einem U-Rohre durch Wasser gewaschen und die Spuren mitgerissenen Jods, wie oben angegeben, weggefangen. Über eine spezielle Ausführungsform vgl. Étard[695]). Wenn es nicht darauf ankommt, phosphorwasserstofffreien Jodwasserstoff zu erzeugen, so kann man am besten umgekehrt gepulvertes Jod auf befeuchteten roten Phosphor fallen lassen.

Zur Erzeugung von gasförmigem Jodwasserstoff nach dieser Methode wird statt Wasser eine stark konzentrierte Jodwasserstoffsäure verwendet, aus der, nach Maßgabe des durch die Reaktion verbrauchten Wassers, Jodwasserstoff in Freiheit gesetzt wird (Deville[696]), Bannow[697]), Pettenkofer[698])).

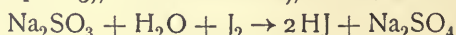
d) Baxter[1371]) stellt reinsten wässerigen HJ (für Atomgewichtsbestimmungen) aus sorgfältig gereinigtem Jod (s. S. 348) durch Reduktion mit einer Lösung von reinem Hydrazinhydroxyd dar.

Sonst sind die Resultate der Methoden dieser Gruppe nicht besonders günstig. Mène[699]) empfiehlt, die Reaktion



$$Ca_3\,(PO_2)_2 + 4\,H_2O + 4\,J_2 \rightarrow Ca_3\,(PO_4)_2 + 8\,HJ$$

(Gewichtsverhältnis 4:1:5), Gladstone[700]), die Reaktion

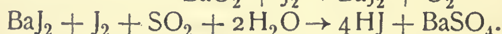


$$Na_2SO_3 + H_2O + J_2 \rightarrow 2\,HJ + Na_2SO_4$$

(6:1:3) unter Erwärmung vor sich gehen zu lassen. Nach d'Arcet[701]) kann auch die Oxydation der freien unterphosphorigen Säure zur Darstellung von Jodwasserstoff verwendet werden. Hierzu muß erstere zuvor bis zu dem Punkt entwässert werden, wo sie beim weiteren Erhitzen Phosphorwasserstoff zu entwickeln beginnt; beim Erhitzen mit Jod wird dann ein kontinuierlicher Gasstrom erhalten. Boudroux[702]) empfiehlt die Reduktion von Jod bei Gegenwart von Bariumsuperoxyd und Wasser durch schweflige Säure. Es spielen sich hierbei folgende Reaktionen ab:



$$BaO_2 + J_2 \rightarrow BaJ_2 + O_2$$



$$BaJ_2 + J_2 + SO_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,HJ + BaSO_4.$$

Entsprechend der Bildung von Bariumjodid wächst die Löslichkeit des Jods im Wasser. Die Lösung darf jedoch nicht zu konzentriert sein, da sonst die Reduktion nicht vollständig ist. Nach Kaßner[703]) leidet diese Methode an dem Nachteil, daß der Jodwasserstoff durch gleichzeitig gebildeten Schwefelwasserstoff verunreinigt wird und daß das technische Bariumsuperoxyd nicht gehaltreich genug ist.

e) Hierzu eignen sich am besten diejenigen Jodide, deren Kationen mit SO_4''-Ion schwerlösliche Verbindungen geben. Die Darstellung wässeriger Säure auf diesem Wege ist nach Stevenson[704]) am besten der Jodsäuredarstellung anzuschließen. Zu diesem Zwecke wird Jod in siedender Ätz-

barytlösung gelöst, wobei sich BaJ_2 und schwerlösliches $Ba(JO_3)_2$ bilden; von letzterem wird abfiltriert und das Bariumjodid durch Schwefelsäure zersetzt. Die Jodwasserstoffsäure kann vom Bariumsulfat durch Destillation oder Filtration getrennt werden.

Die Zersetzung der Jodide kann auch bei Methode c) nutzbar gemacht werden, indem man statt Wasser Jodkaliumlösung verwendet, da die gebildete Phosphorsäure aus ihr Jodwasserstoff entwickelt[692]).

Heikel[705]) erzeugt Bariumjodid durch Umlagerung von FeJ_2, wie es durch Zusammenreiben von Jod mit Eisenfeilspänen gewonnen wird, mit Bariumcarbonat und zersetzt es ebenfalls durch Schwefelsäure. Die so gewonnene Jodwasserstoffsäure ist für pharmazeutische Zwecke verwendbar.

Jodwasserstoff und nichtwässerige Lösungsmittel. Hierüber ist wenig bekannt. In Pyridin wird Jodwasserstoff zu Pyridoniumjodid gelöst, das elektrolytisch dissoziiert ist, wie sich aus der molekularen Leitfähigkeit $\Lambda_{32} = 27{,}4$ ergibt (Hantzsch und Caldwell[706])).

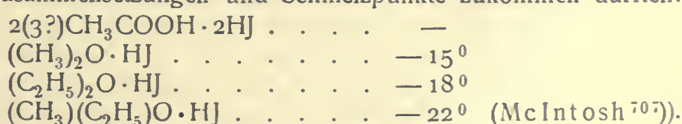
Die Gefrierpunktskurve der binären flüssigen Gemische von Jodwasserstoff und Schwefeldioxyd zeigen keinen eutektischen Punkt; die feste Phase besteht aus Mischkristallen (Bagster[1385])). Die beiden Stoffe, die in gasförmigem Zustande bei höherer Temperatur reagieren, geben bei -60^0 in flüssigem Zustande „ideale" Lösungen, für die im ganzen Konzentrationsgebiete zwischen den beiden reinen Komponenten das Raoultsche Gesetz gilt. Die Kurve der Partialdrucke in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration in der Flüssigkeit ist also eine Gerade[1386]). Auch die Erstarrungskurve der Gemische von flüssigem Jodwasserstoff und Schwefelwasserstoff[1385]) besitzt keinen eutektischen Punkt und deutet auf Mischkristallbildung in der festen Phase.

Jodwasserstoff als Lösungsmittel. Bezüglich des Verhaltens zu Jodwasserstoff als Lösungsmittel lassen sich nach Steele, Mc Intosh und Archibald[592]) drei Gruppen von Stoffen unterscheiden:

1. Die typischen Salze der Alkalien, Erdalkalien und Schwermetalle lösen sich wenig oder gar nicht, sie bewirken keine oder nur eine geringe Vermehrung der Leitfähigkeit.

2. Energisch, mitunter sogar unter Zersetzung, lösen sich $POCl_3$, H_2SO_4 und CS_2; mit letzterem ist Jodwasserstoff in allen Verhältnissen, und zwar ohne Reaktion mischbar (Norris und Cottrell[598])).

3. Von organischen Stoffen lösen sich besonders solche, die N, O, S (die „polyvalenten" Elemente, vgl. S. 396) enthalten, und zwar unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, die auf Bildung einer Verbindung hindeutet. In der Tat werden bei der Auflösung von Essigsäure, von Methyl-, Äthyl- und Methyläthyläther viskose Flüssigkeiten erhalten, die beim Stehen Kristalle abscheiden, denen folgende Zusammensetzungen und Schmelzpunkte zukommen dürften:



$2(3?)CH_3COOH \cdot 2HJ$	—
$(CH_3)_2O \cdot HJ$	-15^0
$(C_2H_5)_2O \cdot HJ$	-18^0
$(CH_3)(C_2H_5)O \cdot HJ$	-22^0 (McIntosh[707])).

Auch Fette und Bitumen sind in Jodwasserstoff löslich (Faraday[590])). Die Äquivalentleitfähigkeiten der Lösungen von Triäthylammoniumchlorid, Äthyläther, Äthylbenzoat nehmen durchweg mit der Verdünnung ab, zeigen also

ein dem der wässerigen Lösungen entgegengesetztes Verhalten. Zur Erklärung vgl. das bei Bromwasserstoff S. 290 Gesagte.

Jod ist in flüssigem HJ nur sehr wenig löslich (0,0035 Proz.); Trijodwasserstoff wird sonach nicht gebildet, worauf auch die violette Farbe (Estreicher[591]) der Lösung sowie auch des spurenweise zersetzten flüssigen HJ hinweist; diese ändert sich beim Zusatz gewisser Lösungsmittel (Aceton, Alkohol) durch Bildung von „Jodsolvaten" über zitronengelb nach braun.

Die kryoskopische Konstante des flüssigen Jodwasserstoffs wurde experimentell im Mittel zu 202,6 (vgl. S. 404) bestimmt (Beckmann und Waentig[1362]). Die ebullioskopische Konstante berechnet sich unter Einführung der S. 405 angegebenen Werte der latenten Verdampfungswärme zu

$$E = \frac{0{,}02\, T_\sigma^2}{\lambda_\sigma} = 28{,}8 \text{ (bzw. 29,1 oder 32,8)}^{1465}),$$

während sich nach der von Walden[708]) gegebenen Beziehung

$$E = \frac{0{,}001115\, T_\sigma^2}{a_\sigma^2} = 29{,}2$$

(a_σ^2 spezifische Kohäsion beim Siedepunkt) ergibt; mit diesen theoretischen Werten stimmt die experimentell aus der Siedepunktserhöhung von Jodwasserstoff durch gelöstes Toluol gefundene Konstante E = 28,3 (Mittel aus Einzelwerten zwischen 26,1 und 32,0) gut überein (Beckmann[1465])).

Die meisten organischen Stoffe erweisen sich in flüssigem HJ, nach Gefrierpunktsmessungen beurteilt, als stark assoziiert, und zwar mit steigender Konzentration in verstärktem Maße; so Alkohol zu 2,4 bis 7,8 Molekeln, Essigsäure zu 7,5 Molekeln (bei höherer Konzentration zwei Schichten bildend), Benzophenon zu 1,5 bis 1,55 Molekeln, Aceton bildet das Additionsprodukt $(C_3H_6O)_2 \cdot HJ$, Lösungen von Kampfer zeigen überhaupt keine Gefrierpunktserniedrigung. Alle diese Lösungen sind bei höherer Konzentration merklich leitend (Beckmann und Waentig[1362])).

Jodide,

die Salze der Jodwasserstoffsäure, entstehen:

1. Durch Neutralisation der Säure mit den entsprechenden Basen, Oxyden, Carbonaten.

2. Durch Auflösen der betreffenden Metalle in der Säure.

3. Durch doppelte Umlagerung. Hierfür eignet sich besonders das Bariumjodid, das entweder mit löslichen Sulfaten lösliche Jodide und Bariumsulfat oder mit anderen Salzen unlösliche Jodide geben kann. Seine Darstellung wird am besten der Jodsäuregewinnung (vgl. S. 497) angeschlossen.

4. Durch Reduktion von Jodaten (besonders leicht durch Eisenfeilspäne[674, 675])).

5. Durch direktes Zusammenbringen von Jod mit dem Metall bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur unter Wärmeentwicklung und Feuererscheinung. So werden in wasserfreiem Zustande die Jodide von Fe, Mn, Ur, Si, Al erhalten[1198]).

Die Jodide der Alkalimetalle entsprechen in kristallographischer Hinsicht den Bromiden und Chloriden, mit denen sie isomorphe Mischungen geben (Goßner[676])).

Bezüglich der allgemeinen Eigenschaften der Jodide vgl. auch Jodion.

Die Löslichkeit der Jodide der Leichtmetalle nimmt ab in der Reihen-

folge K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg; die der Schwermetalle in der Reihenfolge Zn, Cu, Cd, Au, Pb, Hg, Ag, Tl (Thomsen[677]).

Das spezifische Gewicht der Jodide ist oft geringer als es nach der Mischungsregel aus den spezifischen Gewichten ihrer Komponenten[1241]) zu berechnen wäre. Es tritt also bei der Verbindung Volumzunahme ein (vgl. S. 396 das über das Atomvolum Gesagte).

Die Jodide bestätigen die Regel, daß mit der Zunahme des Molekulargewichts die Lichtabsorption in der metachromatischen Skala vom weißen zum schwarzen Ende wandert. Dementsprechend haben die höher jodierten Verbindungen dunklere, die niedrigeren lichtere Farbe. Auch in Reihen wie AsF_3, $AsCl_3$, $AsBr_3$, AsJ_3 gilt dieselbe Regel (Ackroyd[1232])).

Bei kapillarem Aufstieg in Papier usw. verhalten sich die gelösten Jodide anomal; die Konzentration des J' in der obersten Zone ist mehrfach größer als im Rest der aufgestiegenen wässerigen Lösung (Skraup[1391])).

In flüssigem SO_2 gelöst, sind die Jodide, gleich den übrigen Metallhaloiden, trotz der hohen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels assoziiert (Turner[1393])), ebenso in flüssigem Jod (vgl. S. 391).

Geschmolzene Jodide zeigen im Flammenspektrum sämtliche Jodlinien (de Gramont[249])), was auf Dissoziation deutet.

In der Tat zeichnen sich die Jodide gegenüber den Chloriden und Bromiden durch leichtere Zersetzbarkeit aus, der sie besonders unter dem Einfluß des Lichtes unterliegen. Bei dem relativ schwachen elektronegativen Charakter des Jodions sind die Jodide der Alkalimetalle in Lösung spurenweise hydrolytisch dissoziiert. Die Jodide der Erdalkalimetalle zerfallen beim Abdampfen ihrer Lösungen hydrolytisch in Hydroxyde und HJ.

Beim Erhitzen in einer indifferenten Atmosphäre sind die Jodide indessen vollkommen beständig, z. B. geschmolzenes KJ im CO_2-Strom[1245]). Bei Luftzutritt werden sie meist unter teilweiser oder vollständiger Abgabe des Jods bei höherer Temperatur in die Oxyde übergeführt (Davy[1243])). Im feuchten Luftstrom erfolgt die Zersetzung rascher als im trockenen[124]). Bei 400 bis 450° bildet KJ im Sauerstoffstrom KJO_3 (Berthelot[571])).

Einen wesentlich verstärkenden Einfluß auf die Zersetzung der Alkalijodide bei Luftzutritt bewirkt die Beimischung von $CaSO_4$, wobei Alkalisulfat und CaO entstehen, jedenfalls infolge der leichteren Zersetzbarkeit des primär entstehenden CaJ_2[1252]), ferner der Zusatz von SiO_2[1247]), Kaolin[124]), Borsäure[1248]), endlich einer Reihe von NH_4-, K-, Na-, Mg-Salzen[1253]).

Jod wird schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Alkalijodiden frei gemacht durch eine Reihe von Oxyden, wie MnO_2, Pb_3O_4, PbO_2, Fe_2O_3[1252]), ferner durch H_3AsO_4, CrO_3, K_2CrO_4, MoO_3, WoO_3, $FeCl_3$ und andere Ferrisalze, $K_3Fe(CN)_6$, Cuprisalze; bei höherer Temperatur durch Sb_2O_5, SnO_2, TiO_2, UrO_3[1248]), ferner durch NH_4NO_3 und Borsäure[1253]).

Das bei den übrigen Metallhaloid-Verbindungen sich ergebende heterogene Gleichgewicht:



$$2MX + H_2 \rightleftarrows M_2 + 2HX$$

konnte Jouniaux[1246]) bei Jodiden nicht beobachten, da AgJ und PbJ_2 selbst bei 700° noch nicht von H_2 reduziert wurde. Das Ausbleiben der erwähnten Reaktionen ist offenbar auf die nur geringe Affinität des Jods zum Wasserstoff zurückzuführen, die ja in der leichten Aufspaltung des HJ deutlich zum Ausdruck kommt. Dagegen läßt sich AgJ in Gegenwart von Wasser durch Wasserstoff sehr wohl merklich reduzieren, wie S. 426 erwähnt wurde.

HCl-Gas zersetzt die Jodide in der Glühhitze in HJ und Metallchlorid (Davy[1243])). Geschmolzenes P_2O_5 oder HPO_3 zersetzt die Jodide unter stürmischer Jodentwicklung und Flammenerscheinung; HPO_3 bewirkt außerdem Bildung von HJ.

Über die Umlagerungen von Alkalijodiden mit Alkalihaloiden desselben Metalls vgl. Beketoff[1256]).

Ist auch die Nebenvalenzbetätigung bei den Halogenen, von Fluorwasserstoff an abnehmend, bei Jodwasserstoff auf ein Minimum gesunken, so sind doch auch bei den Jodiden Andeutungen zur Bildung saurer Salze vorhanden. So haben Kaufler und Kunz[678]) Salze von der Form RJ[JH]und $R[J(HJ)_2]$ entdeckt, erstere bei Chinolin und Dimethylanilin, letztere beim Tetramethylammonium.

Polyhaloide und Polyjodide.

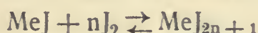
Alkali- und Erdalkalimetalle, ferner einige andere Elemente und Komplexradikale vom Ammoniumtypus bilden Polyhaloide, d. h. Verbindungen, die auf eine Valenz der positiven Radikale nicht nur ein, sondern mehrere Halogenatome enthalten. Als einen speziellen Fall dieser Verbindungen haben wir jene zu betrachten, wo alle Halogenatome untereinander gleich und zwar Jod sind: die Polyjodide. Die Zahl der einer Valenz des Kations entsprechenden Jodatome geht in den bisher isolierten anorganischen Verbindungen bis 5, bei den organischen Ammoniumbasen bis 9; doch geben anderweitige Untersuchungen Anhaltspunkte, daß auch bei den anorganischen Salzen der Grenztypus MeJ_9 erreicht werden kann. Wie den Polyhaloiden überhaupt, so kommt auch den Polyjodiden im besonderen der Charakter von Additionsverbindungen zu; so z. B. sind sie schon durch Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln in ihre Komponenten Jod und Jodid zu zerlegen, analog der Zerlegung von $R(JCl_4)$ in $RCl + JCl_3$ durch CCl_4. Wie bei den Polyhaloiden ist auch hier die Annahme zurückzuweisen, daß die erhöhte Anzahl der Halogenatome in der Verbindung einer höheren Wertigkeit des positiven Radikals zuzuschreiben sei (Werner[502])). Eine solche Auffassung der Polyjodide als Anlagerungsverbindungen von Jod an das Kation (Lami[719])) ist gegenüber den weiter unten gegebenen Untersuchungen nicht aufrecht zu erhalten. Vielmehr sprechen alle Beobachtungen dafür, daß die überschüssigen Jodatome an das Jodanion angelagert und mit diesem zu einem Komplex verbunden sind: $Me^{\cdot}[J \cdot J_n]'$. Durch welche Art von Valenzbetätigung diese Anlagerung zustande kommt, darüber hat man sich — wie bei allen Additions-, Molekular- oder Komplexverbindungen — die verschiedensten Vorstellungen gemacht. Gegenüber den älteren, nur mehr historisches Interesse bietenden Formulierungen von Remsen[585]), Wells und Penfield[737]), Prescott[718]) sind die Versuche von Werner, der die Polyjodide als Koordinationsverbindungen mit einem zentralen Jodatom auffaßt, und von Abegg, der die Kontravalenzen des Jods zur Erklärung heranzieht, hervorzuheben.

Feste Polyjodide. Die geringe Stabilität der Polyjodide hat nur verhältnismäßig wenige im festen Zustande zu isolieren erlaubt.

Außer durch direkte Isolierung läßt sich die Existenz der einzelnen Polyjodide auch auf dem Wege phasentheoretischer Untersuchungen nachweisen.

Bringt man z. B. ein festes Jodid mit Jod und einem Lösungsmittel zusammen, so genügen je zwei von den in Betracht kommenden Bodenkörpern:

Jod, Polyjodide, Monojodid, um mit der flüssigen und der Gasphase ein monovariantes System darzustellen, in dem sich bei gegebener Temperatur eine ganz bestimmte Konzentration der Lösung an Jod und Jodid einstellen wird. Die Analyse der Lösungen und der Bodenkörper bei systematisch geänderten Mengenverhältnissen erlaubt dann festzustellen, ob und welche festen Polyjodide entstanden sind. Bei den Versuchen von Abegg und Hamburger[709]) war die flüssige Phase eine ziemlich konzentrierte Lösung von Jod in Benzol, einem Lösungsmittel also, das Jodid in merklicher Menge nicht zu lösen vermag. Wird eine solche Lösung mit steigenden Monojodidmengen geschüttelt, so geht die Reaktion



$$MeJ + nJ_2 \rightleftarrows MeJ_{2n+1}$$

von links nach rechts, also unter Abgabe von Jod an das Jodid im Bodenkörper bis zu einem Gleichgewicht vor sich. Ein weiterer Zusatz von Monojodid ruft dann keine weitere Abgabe von Jod an den Bodenkörper hervor. Man kann sich vorstellen, daß im Gleichgewicht die Joddissoziationstendenz oder der „Jodlösungsdruck" des im Bodenkörper gebildeten Polyjodids dem osmotischen Druck der Jodlösung bei ihrer nunmehrigen Konzentration gleich geworden ist. Der relative Jodlösungsdruck eines so erhaltenen Polyjodids, das ist das Verhältnis der gefundenen Gleichgewichtskonzentration an Jod zur Sättigungskonzentration von Jod in dem betreffenden Lösungsmittel, ist (bei Gültigkeit des Henryschen Gesetzes) auch gleich dem Verhältnis der Joddampfdrucke des Polyjodids und des freien Jods bei der betreffenden Temperatur (im folgenden als relative Jodtension bezeichnet). Die Zusammensetzung des gebildeten Polyjodids folgt aus dem Grenzwert des analytisch ermittelbaren Verhältnisses Jod : MeJ im Bodenkörper. Beim Arbeiten mit höher konzentrierten Jodlösungen können dann aus den niederen Polyjodiden die höheren erhalten werden, bis endlich die Lösung an Jod gesättigt ist; dann ist Jod der zweite Bodenkörper neben dem höchsten erreichbaren Polyjodid. Umgekehrt können die auf diese Weise erhaltenen höheren Typen durch Schütteln mit verdünnteren, unterhalb der Gleichgewichtskonzentration befindlichen Jodlösungen zu niedrigeren Polyjodiden abgebaut werden.

Für diese Methode ist der Umstand nachteilig, daß die Aufnahme der letzten Jodmengen in der Nähe des Gleichgewichts nur sehr langsam erfolgt und daß sich die quantitative Bestimmung auf die Jodkonzentration beschränken muß.

Diese Übelstände vermeidet die Methode von Foote[1208]), die in gewissem Sinne eine Umkehrung der vorigen bedeutet. Die Löslichkeit eines Gemenges zweier Polyjodide desselben Metalls in Wasser wird bei Änderung des Mischungsverhältnisses konstant sein (weil heterogene Gleichgewichte von der Menge der einzelnen Phasen unabhängig sind), solange sie nicht zu einem Polyjodid mittlerer Jodierungsstufe zusammentreten können. Ist dies jedoch der Fall, so wird es von den angewandten Mengen der beiden ursprünglichen Polyjodide abhängen, ob im Bodenkörper niederes Polyjodid neben mittlerem oder mittleres neben höherem verbleibt. Die Löslichkeit wird sich dann bei wechselndem Mengenverhältnis in jenem Punkte sprungweise ändern, in dem höheres und niederes Polyjodid gerade restlos zu mittlerem zusammengetreten sind. Dann muß auch der hinterbleibende Bodenkörper die Zusammensetzung des mittleren Polyjodids besitzen, was die Untersuchungen von Foote und Chalker[1209]) ausnahmslos bestätigen. Dasselbe gilt natürlich auch von

Mischungen von Jodid mit einem Polyjodid oder von Polyjodid (bzw. Jodid) mit Jod als Bodenkörper. Ausgehend vom reinen Jodid bis zum reinen Jod als Bodenkörper lassen sich sonach alle existierenden Polyjodide eines Kations auffinden.

Beim Abkühlen der an zwei Polyjodiden gesättigten Lösungen auf Gefriertemperatur sind neben der Gasphase vier Phasen koexistent: Eis, zwei feste Polyjodide und Lösung. Der eutektische Punkt ist somit fixiert, ändert sich aber mit der Zusammensetzung der Polyjodide. Seine Bestimmung bietet sonach wieder ein Mittel zur Auffindung der Zahl der bestehenden Verbindungen.

Obwohl die Grundlage beider Methoden theoretisch einwandfrei ist, so ergeben sie — bei teilweiser Übereinstimmung — in manchen Fällen voneinander vollkommen abweichende Resultate. Über die Ursache dieser Unstimmigkeit können hier nur Vermutungen geäußert werden. Im Sinne der Ostwaldschen Stufenregel könnte man nämlich annehmen, daß in jenen Jodierungsversuchen von Abegg und Hamburger, wo sich höhere Jodierungsstufen bilden als bei Foote, erstere gegenüber den letzteren instabil sind. Nun löst aber Benzol keine Polyjodide, die stabile und die instabile Stufe sind also nur in fester Form nebeneinander gegenwärtig, die instabile könnte also bei enorm verzögerter Umwandlung in die stabilere Form metastabil sein. Bei den Versuchen von Foote und Chalker sind dagegen beide Stufen in der Lösung vorhanden, in welcher die Umwandlung rasch erfolgen kann. Mit dieser Ansicht stimmt die Tatsache überein, daß Foote und Chalker nur immer die Nichtexistenz der höheren Stufen konstatieren, von denen a priori anzunehmen ist, daß sie instabiler sind als die niedrigeren (s. w. u.).

Schließlich kann noch auf einem dritten Wege die Existenz von Polyjodiden nachgewiesen werden, nämlich durch Untersuchung der Schmelzpunktdiagramme der Gemische ihrer Komponenten (Jod + Jodid). Nach Olivari[418]) lassen sich die Schmelzpunktkurven von Jod-Jodid-Gemischen in zwei Haupttypen einteilen:

1. reine Schmelzpunktkurven ohne Andeutung einer Bildung von Polyjodiden: HgJ_2;

2. solche mit Bildung von (gewöhnlich erheblich dissoziierten) Polyjodiden (unscharfe Maxima) (s. w. u.; KJ und CaJ_2). Mit der Zahl der entstehenden Polyjodide wächst die Kompliziertheit der Kurve. Ein solcher Fall liegt bei $N(CH_3)_4J$ und $C_6H_5N(CH_3)_3J$ vor, bei denen Olivari die ganze Reihe der Polyjodide von RJ_3 bis RJ_9 nachweisen konnte.

Die Darstellung fester Polyjodide erfolgt entweder durch Auflösung von Jodid (oder einem niederen Polyjodid) und Jod in äquivalenter Menge bei möglichst hoher Konzentration und Entziehung des Lösungsmittels durch Austrocknen (Johnson[712])) oder durch Auflösung in der Wärme und Auskristallisieren bei Abkühlung (Wells und Penfield[737])). Sie bilden vielfach kristallisierte, dem Jod ähnliche, schwarze Stoffe. Die Ähnlichkeit mit Jod ist begreiflich, wenn man bedenkt, daß z. B. RbJ_9 83 Proz. addiertes Jod (bei 93 Proz. Gesamtjod) enthält. Die Angabe von Prescott[718]), daß die Tri- und Heptajodide dunkelrotbraun, die Penta- und Enneajodide grünschwarz sind, dürfte im allgemeinen zutreffen; doch sind seine auf Grund dieser Eigenschaften gegebenen Formulierungen kaum mehr als Spekulation.

Trijodide. KJ_3, Trijodkalium, bildet dunkelschwarzblaue, bläulich perlmutterglänzende, dem Jod ähnliche, rhombische, bis zu 2 cm lange Prismen (Johnson[712]), Jörgensen[722])). Sie sind sehr hygroskopisch, zeigen an feuchter Luft Jodeffloreszenzen, die ihren Metallglanz zerstören, und zerfließen zu einer braunen Flüssigkeit. Genauere Angaben über die Kristallform machen Wells, Wheeler und Penfield[737a]). Die Verbindung ist in Alkohol und Wasser löslich, unter teilweisem Zerfall in die Komponenten. Aus der Dichte 3,498 bei 15° ergibt sich das Molekularvolum $V_{KJ_3} = 120{,}1$ ccm; der Vergleich mit $V_{KJ} + V_{J_2} = 105{,}6$ ccm zeigt, daß das feste KJ_3 aus seinen Komponenten unter Dilatation entsteht (Johnson). Die Wärmetönung der Bildung dieser Verbindung aus $KJ_{fest} + J_{2fest}$ beträgt nach Berthelot[732]) nach Korrektur der in die Berechnung eingehenden Wärmetönung der Bildung in wässeriger Lösung (vgl. S. 441) — 1290 cal.

Das Schmelzpunktdiagramm von Gemischen von Jod und Kaliumjodid ist von Abegg und Hamburger[709]) aufgenommen worden. Danach liegt der eutektische Punkt bei 80,5° und etwa 21 Molproz. KJ. Nach höherem KJ-Gehalt hin verläuft die Schmelzpunktkurve zunächst ohne Andeutung eines Maximums, die Schmelzen mit 25 bis 50 Molproz. KJ erstarren vielmehr bei einer nur wenig über der des Eutektikums liegenden Temperatur; erst bei 82° beginnt ein merklicher Aufstieg. Das Maximum für KJ_3 müßte sonach zwischen 80,5° und 82° liegen, ist aber wegen starker Dissoziation der Verbindung ganz verflacht. Dieselben Ergebnisse hat Koppel[724]) erhalten. Die Schmelzpunktangaben von Johnson und von Wells und Wheeler (45° und 38°) sind durch einen Feuchtigkeitsgehalt entstellt, für den der Schmelzpunkt sehr empfindlich ist. Schon durch bloßes Anhauchen läßt er sich von 80° auf 40° und tiefer herabdrücken (Abegg und Hamburger). Bei 225° wird KJ_3 weiß, ist also vollkommen zersetzt (Wells und Wheeler).

NH_4J_3 (Abegg und Hamburger), große blauschwarze Kristalle, dem RbJ_3 wahrscheinlich isomorph. Relative Jodtension (vgl. S. 433) 0,053 bei 25°.

RbJ_3 (Wells und Wheeler, Abegg und Hamburger), stufenförmig angeordnete rhombische Kristalle. Die Verbindung ist aus Wasser umkristallisierbar, wird aber durch Alkohol zersetzt. Relative Jodtension 0,0256 bei 25°. Schmelzpunkt 190°; bei 270° ist die Verbindung bereits vollständig zersetzt.

CsJ_3 (Wells und Wheeler), glänzend schwarze, fast undurchsichtige, rhombische Kristalle, zu einem braunen Pulver zerreiblich. Schmelzpunkt im geschlossenen Rohr 210°; ist bei 330° im offenen Rohr vollkommen zersetzt. Die Verbindung kann auch in Form nadelförmiger Kristalle erhalten werden. Sie läßt sich aus warmem Wasser unter geringer Zersetzung umkristallisieren und ist in Alkohol leichter löslich als in Wasser. Von allen Trijodiden zeigt sie die größte Beständigkeit. Ihre relative Jodtension beträgt nur 0,00331 bei 25° (Abegg und Hamburger). Die absolute Jodtension wurde von Naumann[143]) nach der dynamischen Methode in strömendem Stickstoff bei 60,1° zu 0,030 mm, bei 80,0° zu 0,195 mm Hg gefunden.

Zu den Trijodiden gehören auch als Zwischenstufen mittlerer Jodierung die Tetrajodide der Erdalkalimetalle (J. Meyer[1204])), des Zinks (Werner[502])) und des Kupfers ($CuJ_4 \cdot 4NH_3$; Geuther[140])) von der Formel $Me^{II}J_4 = Me^{II}{<}^{J_3}_{J}$.

Nach Meyer werden CaJ_4 und SrJ_4 durch Erhitzen der entsprechenden Jodide mit molekularen Mengen Jod bei 70° bis 80° erhalten, wobei Verflüssigung eintritt. Aus der Schmelze kristallisieren die grünlich metallglänzenden Verbindungen. In Wasser sind sie mit rotbrauner Farbe löslich.

Ferner würden die Hexajodide der Erdalkalimetalle $Me^{II}J_6$ hierher gehören, die J. Meyer durch Erhitzen der Tetrajodide mit molekularen Mengen von Jod in Form schwarzer, durch Wasser zersetzlicher Stoffe erhalten haben will. Doch reicht das von ihm angegebene Anzeichen für die Bildung einer Verbindung, die starke Verminderung des Joddampfdruckes, als Kriterium nicht aus (Abegg[709]).

Pentajodide. CsJ_5 (Wells und Wheeler[854]) wird erhalten durch Abkühlen oder noch besser durch Eindunstenlassen einer alkoholischen Lösung von CsJ_3 und Jod. Gut ausgebildete, schwarze, trikline Kristalle, die sich von Jodkristallen durch ihre Sprödigkeit unterscheiden. Der von genannten Autoren angegebene Schmelzpunkt, 73°, ist der eutektische Punkt des Systems CsJ_3+J. Die Verhältnisse dürften ähnlich liegen wie beim System $KJ+J$. Ein Quadrupelpunkt des Systems $CsJ+J+H_2O$ wird beim Erwärmen von CsJ_5 mit Wasser erhalten: bei 51,8° koexistieren wässerige Lösung, eine spezifisch schwere, wasserhaltige Schmelze, festes CsJ_5 und Jod (Foote[1208]).

Nach den Versuchen von Foote und Chalker[1209]) ist im untersuchten Intervall, — 4° bis + 72,6°, CsJ_5 das höchste stabile Polyjodid des Cäsiums. Abegg dagegen deutet eine beim Abbau von CsJ_9 (vgl. w. u.) für ein kleines Gebiet sich konstant einstellende relative Jodtension (0,154; bei Gegenwart von CsJ_3) eher zugunsten der Mittelstufe CsJ_7 als der Stufe CsJ_5. Die Klärung dieser Angelegenheit steht noch aus.

$NaJ_5 \cdot 2C_6H_5NO_2$, eine Doppelverbindung mit Nitrobenzol, wurde in Form zerfließlicher Kristalle von grünlich metallischem Glanz von Dawson und Goodson[710]) isoliert. Sie ist durch indifferente Lösungsmittel (C_6H_6, CS_2, CCl_4) in Nitrobenzol, NaJ und Jod zerlegbar.

Heptajodide sind in reinem Zustande nur bei einigen organischen Ammoniumbasen isoliert worden (vgl. Werner[502]) S. 96); in Bodenkörpergemengen haben sie Abegg und Hamburger bei ihren Versuchen gefunden.

KJ_7,	relative Jodtension bei	25°	0,611	(im Gleichgewicht mit KJ)
RbJ_7,	„ „ „	25°	0,63	(„ „ „ RbJ_3)
CsJ_7 (?) vgl. CsJ_5.				(Abegg und Hamburger.)

Enneajodide. RbJ_9, relative Jodtension bei 25° 0,732 (im Gleichgewicht mit RbJ_7).

CsJ_9, relative Jodtension 0,616 (im Gleichgewicht mit CsJ_3) (Abegg und Hamburger).

J. Meyer[1204]) will bei den Erdalkalimetallen außer den bereits erwähnten Trijodiden $Me^{II}J_4$ und $Me^{II}J_6$ auch Jodierungsstufen der Zusammensetzung $Me^{II}J_8$, $Me^{II}J_{10}$ erhalten haben. Ob hier Verbindungen vorliegen, ist fraglich (vgl. oben).

Bezüglich der Löslichkeit der Polyjodide von K, Cs, Rb vgl. f. S.

Polyjodionen in wässeriger Lösung. Bei der Auflösung fester Polyjodide in Wasser tritt, wie schon aus den vorstehenden Erörterungen hervorgeht, durchweg in der Lösung ein partieller Zerfall ein; hierbei scheiden sich

in fester Form jene Zerfallsprodukte ab, deren Löslichkeitsgrenze überschritten wird, und zwar im allgemeinen Jod, das dann neben dem angewandten Polyjodid Bodenkörper wird. War aber das Polyjodid an sich instabil, so verschwindet es völlig unter Umwandlung in zwei äußere Jodierungsstufen. In jedem Falle wird das molare Gesamtverhältnis zwischen Monojodid und Jod in der Lösung ein anderes als im Bodenkörper.

Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse diene die nachfolgende Tabelle (vgl. auch f. S.), welche die Zusammensetzung der gesättigten Lösung (in Gewichtsproz. analytisch ermittelbaren Monojodids und titrierbaren Jods) bei Auflösung der in der ersten Spalte angeführten Verbindungen (bzw. Mischungen stöchiometrischer Zusammensetzung) wiedergibt.

Zusammensetzung der Lösungen, die beim Behandeln von Polyjodiden mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen entstehen, nach Foote und Chalker[1208, 1209]).

Bei Auflösung von	Eutekt. Temperatur		25^0		$35{,}6^0$		$52{,}2^0$	
	MeJ Proz.	J Proz.	MeJ Proz.	J Proz.	MeJ Proz.	J Proz.	MeJ Proz.	J Proz.
CsJ	(-4^0) 27,68	—	—	—	51,48	—	—	—
CsJ_3	(-4^0) 27,52	0,09	—	—	51,66	0,71	—	—
CsJ_5	$(-0{,}4^0)$ 3,17	0,32	7,70	1,18	10,72	1,80	16,79	4,42
$CsJ_5 + J$	$(-0{,}2^0)$ 0,85	0,34	2,38	1,23	3,70	1,55	6,69	3,39
RbJ	—	—	61,93	—	—	—	—	—
RbJ_3	—	—	59,93	5,90	—	—	—	—
KJ_3	—	—	27,61	66,63	—	—	—	—
KJ_7	—	—	26,33	67,54	—	—	—	—

Im Falle des CsJ_3 könnte die geringe Konzentration an freiem Jod fürs erste befremdlich erscheinen. Dies rührt aber davon her, daß CsJ_3, als instabil, nicht Bodenkörper bleibt, sondern im Sinne der obigen Darlegungen nach



$$2\,CsJ_3 \rightarrow CsJ_5 + CsJ$$

in die beiden äußeren Jodierungsstufen zerfällt, die entsprechend ihrer (und zwar bei CsJ_5 sehr geringen) Löslichkeit die Lösung sättigen. Die geringe Löslichkeit des CsJ_5 tritt auch dort, wo es zusammen mit Jod Bodenkörper ist, aus den Zahlen der Tabelle deutlich zutage. Ähnliches gilt für Rb, während bei K als Spaltungsprodukt im Bodenkörper stets Jod auftritt.

Die Bildung von Polyjodiden (Polyjodionen) in wässeriger Lösung bedingt notwendig eine Erhöhung der scheinbaren Löslichkeit von Jod in Jodidlösungen. Hierbei entsteht weitaus überwiegend Trijodid (Trijodion: J_3'); indessen ist auch die Bildung höherer Polyjodionen nicht immer zu vernachlässigen. Sie wird insbesonders dann augenfällig, wenn das atomare Verhältnis Jod zu Jodid > 2 ist.

Die nachfolgenden Tabellen geben unter Anführung dieses Verhältnisses die Löslichkeit von Jod in KJ- und Erdalkalijodidlösungen, sowie die Löslichkeiten von KJ in Jodlösungen. An letzterer Zusammenstellung ist besonders die verschwindend kleine Löslichkeitsbeeinflussung des KJ durch Jod bemerkenswert (Abegg und Hamburger); offenbar steht sie in Zusammenhang mit der ganz außerordentlich hohen Sättigungskonzentration von KJ (über 1000 g KJ in 1 l).

Löslichkeit von Jod in KJ-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen.

KJ		Gelöstes Jod		Gebundenes Jod = gelöstes Jod minus Löslichkeit in reinem H_2O Millimol/l J_2	Atom-Verhältnis addiertes J : KJ	Spez. Gewicht	Temperatur t^0 C	Beobachter
Millimol/l	Proz.	Millimol/l J_2	Proz.					
0	—	1,342	—	—	—	—	25°	Noyes u. Seidensticker[273])
0,8304	—	1,81	—	0,47	1,14	—	25	
1,661	—	2,24	—	0,89	1,06	—	25	
3,322	—	3,05	—	1,71	1,02	—	25	
6,643	—	4,67	—	3,33	1,00	—	25	
13,29	—	8,00	—	6,66	1,00	—	25	
26,57	—	14,68	—	13,34	1,00	—	25	
60,0	1,000	30,0	—	28,7	0,96	—	14,8	Bruner[314])
100	—	49	—	—	0,98	—	13,1	Fischer[1450])
100	—	51,5	—	—	1,03	—	23,9	
100	—	55	—	—	1,10	—	35,4	
106,3	—	55,3	—	53,9	1,02	—	25	N. u. S.
111	1,802	47,5	1,173	46,2	0,84	1,0234	7,9	Weith u. Dossios[265])
120	2,000	62,5	—	61,2	1,10	—	14,8	B.
190	3,159	98	2,303	—	1,02	1,0433	7,9	W. u. D.
260	4,000	135	—	—	1,02	—	14,8	B.
300	4,628	153	3,643	—	1,02	1,0668	7,9	W. u. D.
333	—	166,5	—	—	1,00	—	14,9	v. Ohlendorff[1449])
333	—	175	—	—	1,05	—	24,6	
333	—	193	—	—	1,16	—	39,0	
390	5,935	205	4,778	—	1,06	1,0881	7,9	W. u. D.
390	6,000	210	—	—	1,08	—	14,8	B.
480	7,201	265	6,037	—	1,10	1,1112	7,9	W. u. D.
500	—	250	—	—	1,00	—	13,1	v. Ohlend.
500	—	260	—	—	1,04	—	23,8	O.
500	—	277	—	—	1,11	—	35,4	O.
530	8,000	290	—	—	1,10	—	14,8	B.
600	8,663	330	7,368	—	1,10	1,1382	7,9	W. u. D.
700	10,000	405	—	—	1,16	—	14,8	B.
700	10,036	405	8,877	—	1,16	1,1637	7,9	W. u. D.
790	11,034	465	9,949	—	1,18	1,1893	7,9	W. u. D.
860	11,893	535	11,182	—	1,24	1,2110	7,9	W. u. D.
940	12,643	585	12,060	—	1,24	1,2293	7,9	W. u. D.
1300	—	980	—	—	1,50	—	25	Parsons u. Whittemore[1446])
1790	—	1565	—	—	1,75	—	25	"
1910	—	1645	—	—	1,72	—	25	Abegg u. Hamburger
2440	—	2510	—	—	2,06	—	25	P. u. W.
2690	—	3045	—	—	2,27	—	25	"
2850	—	2725	—	—	1,92	—	25	A. u. H.
3590	—	5075	—	—	2,85	—	25	P. u. W.
4380	—	7225	—	—	3,29	—	25	"
4510	—	5760	—	—	2,55	—	25	A. u. H.
4666	—	8015	—	—	3,44	—	25	P. u. W.
5360	—	8560	—	—	3,19	—	25	A. u. H.
5550	—	8580	—	—	3,09	3,10	25	"

Sehr genaue Werte der Löslichkeiten hat auch Laurie bestimmt (s. w. u.). Nach Bray[1343]) sind die Werte von Noyes und Seidensticker in verdünnteren als 0,1 n-Lösungen durch Fehler entstellt (vielleicht infolge Anwesenheit organischer Verunreinigungen), die auch bei den höheren Konzentrationen vorhanden sein dürften, hier aber prozentual nicht so viel ausmachen.

Löslichkeit von Jod in 10proz. Erdalkalijodidlösungen bei 13,5°
nach J. Meyer[1204]).

Jodid	g Jod in 1 l
BaJ_2	6,541
SrJ_2	6,616
CaJ_2	8,062

Löslichkeit von KJ in Jodlösungen bei 25°
nach Abegg und Hamburger[709]).

Atome Jod/l	Mole KJ/l	J : KJ
0,00	6,15	0
3,64	6,23	0,585
11,11	6,40	1,735
13,16	6,36	2,07
13,2	6,33	2,08
17,03	6,24	2,73

nach Parsons und Whittemore[1446]):

Atome Jod/l	Mole KJ/l	J : KJ	Atome Jod/l	Mole KJ/l	J : KJ
0,00	6,23	0	9,18	5,79	1,58
1,82	6,19	0,279	10,30	5,73	1,80
3,77	6,10	0,618	15,64	5,67	2,76
5,41	5,97	0,906	17,00	5,44	3,13
8,91	5,82	1,52	17,80 *)	5,17*)	3,44*)

Die letzteren Werte zeigen keine Unregelmäßigkeit im Gang und dürften daher genauer sein als die Abeggschen (wohl infolge der genügend langen Einstellungsdauer des Lösungsgleichgewichts).

Die mit *) bezeichneten Werte beziehen sich auf ein System mit Jod und KJ als Bodenkörpern; dieses ist sowohl von der Jod- als von der KJ-Seite her identisch zu erreichen.

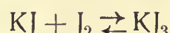
Trijodion. Über das zumindest in verdünnter Lösung praktisch allein vorhandene Trijodion liegt eine sehr große Anzahl von Untersuchungen vor, die sich sowohl auf seine quantitativen Bildungsverhältnisse, als auch auf seine sonstigen Eigenschaften beziehen.

Daß in der Tat in J-KJ-Lösungen eine weitgehende Addition beider gelöster Komponenten zu einer Verbindung stattfindet (Baup[720]), Piffard[721]), Jörgensen[722])), ist schon aus der Tatsache zu ersehen, daß ein Zusatz von Jod zu KJ-Lösungen keine Gefrierpunktserniedrigung (Paternò und Peratoner[727])), vielmehr eine geringe Gefrierpunktserhöhung bewirkt (Le Blanc und Noyes[728]); vgl. auch nachstehende Tabelle). Diese führte Osaka[1203]) irrtümlich auf eine Verminderung der elektrolytischen Dissoziation des entstehenden Komplexsalzes KJ_3 gegenüber KJ zurück, die jedoch in Wirklichkeit nicht stattfindet; vielmehr ist nach Bray[1379]) die Ursache der Gefrierpunktserhöhung in dem auch sonst abweichenden Verhalten der Jod-Jodkaliumlösungen zu suchen (s. w. u.); über eine spezielle Deutung dieses Verhaltens vgl. Parsons (S. 366).

Molekulare Gefrierpunktserhöhung Δ durch Jod.

Jodid	Konzentration des Jodids Mol/l	J_2 Mol/l	Δ	Beobachter
KJ	0,6	0,029 bis 0,051	0,60 bis 0,73°	Parsons[279])
KJ	0,155 bis 1	0,010 bis 0,043	0,38 im Mittel	Osaka[1203])
HJ	0,558 bis 0,880	0,051 bis 0,324	0,54 „ „	„

Wie die Untersuchungen von Jakowkin[264, 272]) und nach ihm von Dawson[280]), Fedotieff[1342]) und von Bray und Mc Kay[1379]) ergeben haben, liegt in den J-KJ-Lösungen ein sich momentan einstellendes Gleichgewicht



$$KJ + J_2 \rightleftarrows KJ_3$$

vor, für welches das Massenwirkungsgesetz die Beziehung

$$K_1 = \frac{[KJ]\,[J_2]}{[KJ_3]}$$

fordert. Unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation (Burgess und Chapman[730]), Dawson) lautet die Gleichgewichtsbedingung richtiger

$$K = \frac{[J']\,[J_2]}{[J_3']} = \frac{\alpha_{KJ}\,[KJ]\,[J_2]}{\alpha_{KJ_3}\,[KJ_3]}\,.$$

In verdünnter Lösung ist $\alpha_{KJ} = \alpha_{KJ_3}$ (Bray[1379]); s. w. u.); für konzentrierte Lösungen ist nach Bray Unabhängigkeit des Verhältnisses $\alpha_{KJ} : \alpha_{KJ_3}$ von der Konzentration anzunehmen, so daß auch in diesem Falle Konstanz von K_1 besteht.

Die Zahlenwerte von K für verschiedene Temperaturen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Gleichgewichtskonstante $K = \frac{[J']\,[J_2]}{[J_3']}$
bei verschiedenen Temperaturen.

t° C	$K \times 10^3$	Art und Konzentration (Mol/l) der Jodidlösung	Beobachter
0°	0,735	CuJ-Lösung mit Jod gesättigt	Fedotieff[1342])
13,5	1,015	KJ	Dawson[280a])
„	0,980	HJ	„
15	1,033	CuJ-Lösung mit Jod gesättigt	Fedotieff
„	1,035	KJ	Dawson[311])
18	1,153	KJ	Dawson[715])
20	1,192	CuJ-Lösung mit Jod gesättigt	Fedotieff
25	1,330	KJ	Noyes u. Seidensticker[273])
„	1,365	0,1 KJ	Jakowkin[272])
„	1,380	Mittelwert	„
„	1,345	0,24085 bis 0,60222 KJ Mittelwert	Herz[1494])
„	1,356	0,00625 bis 0,125 KJ	Dawson[280a])
„	1,380	HJ	Dawson[280a])
„	1,38	CuJ-Lösung	Bray u. Mc Kay[1374])
40	1,750	CuJ-Lösung mit Jod gesättigt	Fedotieff

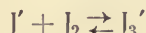
Zur Kritik dieser Zahlen sei folgendes bemerkt: Die Methodik der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten bestand bei Jakowkin und Dawson darin, daß sie zu KJ-Lösungen Jod bei Gegenwart eines mit Wasser nicht

mischbaren Lösungsmittels (CS_2) zufügten. Nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichts wurde mit Hilfe des vorher bestimmten Verteilungskoeffizienten aus der Konzentration des Jods in der nichtwässerigen Phase die des freien Jods in der KJ-Lösung ermittelt. Die Werte der ersten Arbeit Jakowkins[264]) (in vorstehender Tabelle nicht enthalten) sind zu hoch, da er dort der Konzentrationsabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Jod zwischen H_2O und CS_2 nicht Rechnung trug, sondern die Werte von Berthelot und Jungfleisch[297]) benutzte. Das in der Folge von Jakowkin[272]) untersuchte Konzentrationsintervall reicht bezüglich des gelösten Jods nur bis 0,508 Mol/l. Die Werte von Fedotieff und Bray sind in CuJ-Lösungen ermittelt, in denen sich neben dem Oxydationsreduktionsgleichgewicht



$$2\,CuJ + J_2 \rightleftarrows 2\,CuJ^{\cdot} + 2\,J'$$

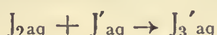
das Folgegleichgewicht



$$J' + J_2 \rightleftarrows J_3'$$

einstellt. Während aber Fedotieff in mit Jod gesättigten Lösungen arbeitete, so daß $[J_2]$ konstant war und für die Bestimmung von K die Kenntnis des Verhältnisses $[J_3']:[J']$ und der Löslichkeit des Jods in Wasser hinreichte, verwendete Bray verdünnte Jodlösungen, in denen er die Konzentration des freien Jods durch dessen Verteilung gegenüber CCl_4 bestimmte.

Skrabal und Buchta[1480]) haben durch Ausgleichung der in obiger Tabelle enthaltenen K-Werte deren Gang mit der Temperatur annähernd ermittelt und daraus die Wärmetönung des Vorganges



$$J_{2\,aq} + J'_{aq} \rightarrow J_3{}'_{aq}$$

nach der van't Hoffschen Formel für die einzelnen Temperaturintervalle berechnet; als Mittel ergab sich + 3640 cal, aus den sichersten Bestimmungen von K zwischen 20 und 25° + 3750 cal.

Aus der stark von der Temperatur abhängigen Lösungswärme des festen Jods (vgl. S. 365) berechnet sich für die Bildungswärme des Trijodions aus festem Jod

$$J_{2\,fest} + J'_{aq} = J_3{}'_{aq} \quad - \ 360 \text{ cal bei } 5^0 \text{ C}$$
$$- \ 2080 \ \text{„} \ \text{„} \ 18^0 \text{ C}$$
$$- \ 2780 \ \text{„} \ \text{„} \ 55^0 \text{ C};$$

aus der Wärmetönung der Jodatbildung aus festem Jod und J_3' (vgl. S. 521) ergibt sich experimentell rund — 1000 cal bei 18°, wenigstens der Größenordnung nach mit vorstehenden Berechnungen im Einklange.

Die Werte Berthelots[732]) (— 780, bezw. — 260 cal) sind jedenfalls unrichtig.

Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz. Die in vorstehender Tabelle enthaltenen Gleichgewichtskonstanten sind indessen nur innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen tatsächlich konstant; bei Überschreitung dieser Grenzen treten Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze auf, die teilweise die Nichtübereinstimmung der von verschiedenen Autoren für gleiche Temperatur ermittelten Gleichgewichtskonstanten bedingen. Einerseits sinken die Konstanten für verdünnte Jodlösungen und gleichen KJ-Gehalt mit zunehmendem Jodgehalt, andererseits für gesättigte Jodlösungen mit steigendem KJ-Gehalt. Dies bringen die von Bray[1379]) angegebenen Ausrechnungen der K- und K_1-Werte nach Versuchen von Jakowkin, Maitland, Laurie und von Bray und Mc Kay sehr klar zum Ausdrucke (Tabelle a und b).

a) Werte von $K_1 = \frac{[KJ][J_2]}{[KJ_3]}$ bei 25^0 für verdünnte Jodlösungen, neu berechnet von Bray[1379])*).

$KJ + KJ_3$ Mol/l	freies J_2 Millimol/l	$K_1 \times 10^3$	Beobachter
0,0625	0,0754 0,571	1,38 1,41	Jakowkin[272])
0,100	0,0453 0,419	1,39 1,35	Maitland[522])
0,500	0,0541 0,360	1,37 1,27	"
1,00	0,0484 0,2904	1,30 1,08	"

b) Werte von $K = \frac{[J'][J_2]}{[J_3']}$ bei 25^0 in gesättigten Jodlösungen*).

$KJ + KJ_3$ Mol/l	Gebundenes Jod = Titrierbares Jod minus 0,00132 (Löslichkeit) Mol/l	Freies KJ**) Mol/l	$K \times 10^3 = 1{,}32 \frac{[J']}{[J_3']}$	Beobachter
0,0	—	—	1,53 (extrapol.)	Bray[1379])
0,001	—	—	1,50	"
0,010	—	—	1,40	"
0,100	—	—	1,31	"
0,344	0,189	0,157	1,06	Laurie[726])
0,500	0,295	0,22	0,88	"
1,000	0,711	0,317	0,46	"
3,000	3,000	0,275	—	"

Mit dieser Abweichung vom Massenwirkungsgesetze hängt die schon von Baup[720]) beobachtete Tatsache zusammen, daß jodgesättigte KJ-Lösungen höherer Konzentration beim Verdünnen mit Wasser Jod in kristallinischer Form abscheiden, während ein solches Verhalten bei genauer Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes nicht möglich erschiene.

Zur Erklärung dieser Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz hat Noyes das Vorhandensein höherer Polyjodide angenommen, die beim Verdünnen unter Spaltung in Jod und Jodion dissoziieren; diese Erklärung ist aber nach Bray nicht stichhaltig, da auch diesem Vorgange nach dem Massenwirkungsgesetz keine Abscheidung von Jod entspräche; überdies sind, wie aus Lauries Werten in Tabelle b ersichtlich, erst in konzentrierteren Lösungen (etwa von 1-molar KJ angefangen) höhere Polyjodide in merklichem Maße anzunehmen.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit, die Annahme einer aussalzenden Wirkung von KJ auf die Jodlöslichkeit in konzentrierteren KJ-Lösungen, würde einerseits den Abweichungen in an Jod ungesättigten Lösungen nicht Rechnung tragen, und ist andererseits für an Jod gesättigte Lösungen durch an die

*) Unter Berücksichtigung der Volumzunahme durch gelöstes Jod; vgl. S. 446.

**) Berechnet aus der EMK von Konzentrationsketten: Jodlösung verdünnt | Jodlösung gesättigt, bei gleicher KJ-Gesamtkonzentration. Den Werten dieser Tabelle liegt die Annahme zugrunde, daß sämtliches gebundenes Jod als KJ_3 vorhanden und daß die Dissoziationsgrade von KJ_3 und KJ gleich sind.

Jakowkinschen Werte sich anschließende Rechnungen Lauries widerlegt; die Sättigungskonzentration des freien Jods ist selbst in 1,0-molarer KJ-Lösung von der in reinem Wasser nicht wesentlich verschieden*).

Es bleibt also zur Erklärung der in Rede stehenden Anomalie nur die Annahme (Parsons), daß KJ_3-Lösungen ein gegenüber reinem Wasser weitgehend verändertes Lösungsmittel darstellen; die Tendenz des KJ_3, in seine Komponenten zu dissoziieren, nimmt mit steigender Konzentration der letzteren ab, seine Stabilität also zu (Laurie, Bray). Diese Auffassung stünde auch in Übereinstimmung mit dem schon oben erwähnten Befunde, daß höhere Polyjodide nur in sehr konzentrierten Jod-KJ-Lösungen nachweisbar sind; denn offenbar hängt deren Stabilität in noch höherem Maße von der Konzentration ihrer Komponenten ab, als die des Trijodids (Laurie).

Diesen Einfluß des Lösungsmittels vermuteten Bray und Mc Kay[1374]) auch bei Gegenwart verschiedener Elektrolyte ($CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, CH_3COOH, HNO_3) in CuJ-J_2-Lösungen zu finden, ohne einen solchen jedoch sicherstellen zu können; in sauren Lösungen waren die Gleichgewichtskonstanten etwas niedriger als in neutralen.

Möglicherweise hängen übrigens die erwähnten Anomalien teilweise auch mit den kolloiden Eigenschaften der KJ_3-Lösungen zusammen (vgl. S. 391, sowie [175])).

Rolle des Kations. Die vorhin angeführten, im Grunde genommen recht undurchsichtigen Verhältnisse erleiden noch eine weitere Komplikation durch den Umstand, daß die Gleichgewichtskonstante, wenigstens in konzentrierten Lösungen, auch vom Kation abhängig ist; von diesen hat Jodkalium unter den untersuchten Jodiden die größte Tendenz zur Komplexbildung; vgl. nachstehende Tabelle, zweiter Teil.

Vergleich der Werte von $K_1 = \frac{[MeJ][J_2]}{[MeJ_3]}$ in verschiedenen Jodidlösungen bei 25° C (Jakowkin[272])).

Jodidlösung	Gebundenes Jod Mol/l	$K_1 \times 10^3$
0,0625 n HJ	0,0232	1,294
„ LiJ	0,0241 bis 0,00917	1,4 bis 1,399
„ NaJ	0,0242 „ 0,00924	1,39 „ 1,381
„ KJ	0,0249 „ 0,00913	1,387 „ 1,412
„ $^1/_2$ BaJ_2	0,0241 „ 0,00907	1,401 „ 1,429
1,00 n LiJ	0,49	0,849
„ NaJ	0,487	0,871
„ KJ	0,508	0,773
„ $^1/_2$ BaJ_2	0,497	0,813

Für die Lösungen der Erdalkalijodide lassen sich aus dem von Herz und seinen Mitarbeitern[1367, 1378]) gegebenen Zahlenmaterial unter der wohl nicht zu bezweifelnden Annahme ternärer Dissoziation der betreffenden Jodide für die Trijodiongleichgewichtskonstante Werte berechnen, die von den sonst gefundenen nur unwesentlich abweichen (im Mittel $K = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$). Höchstens könnte noch die Frage aufgeworfen werden, ob den in Lösung befindlichen undissoziierten Trijodiden die Konstitution $Me{<}^{J_3}_{J}$ oder $Me{<}^{J_3}_{J_3}$

*) Bromide und mehr noch Chloride üben dagegen eine aussalzende Wirkung auf Jod aus (Jakowkin[272]); vgl. auch S. 367/368).

zukommt. Wie leicht ersichtlich, kann die Untersuchung des Trijodiongleichgewichts allein hierüber keinen Aufschluß geben, ebensowenig kryoskopische Messungen. Die von J. Meyer aus kryoskopischen, von Herz im Verein mit Kurzer[1367]) und Bulla[1378]) aus Gleichgewichtsmessungen auf die Existenz von BaJ_4, SrJ_4 usw. gezogenen Schlüsse scheinen kaum auf genügend sicherer Grundlage zu beruhen.

Eine Ausnahmestellung unter den Kationen nimmt das H˙-Ion ein; in 0,988 bis 0,2521 molarer HJ-Lösung erhielt Jakowkin[272]) $K_{25^0} = 0{,}516$ bis $1{,}263 \times 10^{-3}$. Die Trijodwasserstoffsäure HJ_3 ist sonach viel schwächer nach $HJ_3 \rightarrow HJ + J_2$ dissoziiert als KJ_3. Erst in noch verdünnteren Lösungen werden die Werte normal; vgl. Tabelle v. S. und Dawson[280a]).

Trijodwasserstoffsäure bildet sich nach Bineau[656]) auch durch Oxydation von HJ an der Luft, wobei sich das entbundene Jod als HJ_3 auflöst. Konzentrierte Säure (88,6 Proz. HJ_3, 11,4 Proz. Wasser; spez. Gew. 3,004 bei 13⁰) ist tief braunrot und raucht schwach an der Luft; Siedepunkt bei 142⁰ (Bineau).

Die Angabe Berthelots[735]), daß die Reaktion $HJ_{aq} + J_{2\,fest} \rightarrow HJ_{3\,aq}$ ohne Wärmetönung verläuft, ist aus den S. 441 erläuterten Gründen kaum wahrscheinlich.

Über die Jod- und Jodwasserstoffpartialdrucke von HJ_3-Lösungen (Stegmüller[570])) vgl. Tab. S. 412; die letzteren sind denen von reiner HJ-Säure gleicher Konzentration gleich.

J_3'-Ion und Verteilungsgleichgewicht. Die Tatsache, daß Jod durch Jodion weitgehend weggefangen wird, bewirkt eine Abhängigkeit der Gesamtverteilung von Jod zwischen nichtwässerigen Lösungsmitteln und wässerigen Jodidlösungen von der Konzentration der letzteren. Ist c die Konzentration des Jods in der nichtwässerigen Phase, a das Molenverhältnis von Gesamtjodid zu Gesamtjod in der wässerigen Lösung und K die J_3'-J'-Gleichgewichtskonstante, so ergibt sich für den wahren Verteilungskoeffizienten h_1 mit geringfügigen Vernachlässigungen $h_1 = c\,(a-1)/K$ (Dawson[280])).

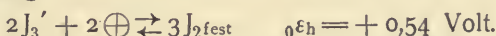
Diese indirekte Ermittlung des Verteilungskoeffizienten von Jod zwischen reinem Wasser und organischem Lösungsmittel ist wegen ihrer größeren Genauigkeit der direkten vorzuziehen. Auch bei Gegenwart von Neutralsalzen leistet diese Methode vorzügliche Dienste; die Anwesenheit dieser Salze ist zwar für das Trijodiongleichgewicht ohne Einfluß, erniedrigt aber die Löslichkeit des Jods in Wasser und verschiebt hierdurch nach bekannten Prinzipien das Verteilungsgleichgewicht (Verteilungskoeffizient h_2). Vgl. die relative Löslichkeitserniedrigung $\lambda = \frac{h_2 - h_1}{h_2}$, S. 367, sowie die nachstehende Versuchsreihe Dawsons, in der der Verteilungskoeffizient h_2 aus der Verteilung zwischen reiner Neutralsalzlösung und CS_2 experimentell, die Konstante K hieraus rechnerisch ermittelt wurde.

Konstante K in 0,2 molarer KJ-Lösung bei Anwesenheit von $K_2C_2O_4$ bei 15⁰ (Dawson), ermittelt aus Verteilungsversuchen.

$K_2C_2O_4$ Mol/l	J_2 Mol/l	h_2	$K \times 10^3$
0,5	0,00949	818	1,502
0,5	0,02272	818	1,505
0,6	0,01390	858	1,505.

Die Verteilung von Jod zwischen KJ-Lösungen und Amylalkohol wurde von Herz und Fischer[313]), gegenüber Gemischen organischer Lösungsmittel von Dawson[311]) untersucht. Über die Verteilung von Jod zwischen wässeriger KJ-Lösung und Cholalsäure s. [1476]).

Eigenschaften des J_3'-Ions. Rechnet man mit der Gleichgewichtskonstante $\frac{[J'] \cdot [J_2]}{[J_3']} = 0{,}00137$, so bedeutet dies, daß bei 25^0 in einer an festem Jod gesättigten Lösung, die 0,00134 Mol J_2 im Liter enthält, die Konzentration von $[J_3']$ nahe gleich der von $[J']$ sein muß, also wenn $[J'] = 1$, auch $[J_3']$ nahe $= 1$. Das Potential, das eine Platinelektrode in einer solchen Lösung annimmt, $\varepsilon_h = +0{,}54$ Volt, kann also ebensowohl als das Normalpotential von $Jod_{fest} \mid J'$ wie als dasjenige von $Jod_{fest} \mid J_3'$ angesehen werden, und es ist für den Vorgang

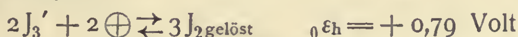


$$2 J_3' + 2 \oplus \rightleftarrows 3 J_{2\,fest} \qquad {}_0\varepsilon_h = +0{,}54 \text{ Volt.}$$

In einer fingierten Lösung, in der auch die Konzentration von $[J_2]$ zu 1 Mol/l angenommen wird, erhöht sich das Potential um

$$0{,}059 \cdot {}^3/_2 \log \frac{1}{0{,}00134} = 0{,}254 \text{ Volt,}$$

so daß für den Vorgang



$$2 J_3' + 2 \oplus \rightleftarrows 3 J_{2\,gelöst} \qquad {}_0\varepsilon_h = +0{,}79 \text{ Volt}$$

zu setzen ist. In einer Lösung mit beliebigen Konzentrationen an $[J_2]$ und $[J_3']$ wird daher das Potential einer Platinelektrode

$$\varepsilon_h = +0{,}79 + 0{,}0295 \cdot (3 \log [J_2] - 2 \log [J_3']) \text{ Volt.}$$

Die elektromotorischen Kräfte von J_3'-Konzentrationsketten hat Laurie[532]) in wässeriger und alkoholischer Lösung untersucht.

Die Leitfähigkeit von J-KJ-Lösungen (Le Blanc und Noyes[728]), Burgess und Chapman[730]), Parsons[279]), insbesondere Bray und Mc Kay[1379]), vgl. nachstehende Tabelle) ist geringer als die der KJ-Lösungen, aus denen sie durch Auflösen von Jod entstanden sind.

Leitfähigkeit von KJ- und jodgesättigten KJ-Lösungen bei 25^0 (Bray und Mc Kay[1379])).

Millimol KJ im Liter	Spez. Leitfähigkeit in rez. Ohm: KJ-Lösung $\varkappa \cdot 10^6$	KJ-Lösung, gesättigt mit Jod $\varkappa' \cdot 10^6$
100	13080	11490
50	6737,5	5930
10	1423	1260
1	147,9	131,7

Diese Verminderung der Leitfähigkeit ist nicht auf eine Veränderung der Dissoziationsverhältnisse zurückzuführen — diese bleiben vielmehr bei Bildung von J_3'-Ionen, wie Bray und Mc Kay sicher zeigen konnten, gänzlich unverändert, in Übereinstimmung mit der Überlegung, daß KJ-KJ_3-Lösungen Mischungen ähnlich konstituierter, binärer Salze gleichen (starken) Dissoziationsgrades mit gemeinsamem Kation vorstellen —, sondern ist der Herab-

setzung der Beweglichkeit des Anions bei Bildung des komplexen J_3'-Ions aus J'-Ion zuzuschreiben. Für diese Beweglichkeitsverringerung fanden Bray und Mc Kay[1379]) aus obigen Leitfähigkeitswerten

$$l_{J'} - l_{J_3'} = \frac{1000\,(\varkappa - \varkappa')}{\alpha\,[KJ_3]} = 35{,}5\,,$$

woraus unter Zugrundelegung der von den genannten Autoren genau bestimmten Beweglichkeit von J' ($l_{J'} = 76{,}5$) $l_{J_3'} = 41{,}0$ folgt (25^0 C); dieser Wert ist genauer als der von Burgess und Chapman[730]) ($l_{J_3'} : l_{J'} = 0{,}553$ aus Leitfähigkeitsmessungen, 0,566 aus Überführungsversuchen) sowie als der von Brunner[281]) erhaltene.

Die Diffusionskonstante des J_3'-Ions ist $D_{20^0} = 0{,}9$ cm²/Tag, annähernd gleich der des freien Jods (E. Brunner[281])).

Jod löst sich in KJ-Lösungen unter Volumzunahme; diese beträgt für 1 g Jod, gelöst in 1 l KJ-Lösung 0,2376 cm³, für 1 Mol J_2 somit 60,31 cm³ (Bray und Mc Kay[1379])).

Die Farbe von Trijodidlösungen ist bei geringen Konzentrationen des gelösten Jods gelbbraun, bei höheren fast undurchsichtig dunkelschwarzblau, von perlmutterähnlichem Glanz, in dünnen Schichten dunkelrot.

Das Absorptionsspektrum des Trijodions zeichnet sich nach Tinkler[734]) noch in 0,001 n-Lösung durch große allgemeine Absorption und zwei Hauptabsorptionsbanden im sichtbaren Teile des Spektrums aus, während eine Lösung von freiem Jod höchstens sehr geringe Absorption im ultravioletten Teile zeigt. Das Spektrum bildet somit einen empfindlichen Nachweis für das Vorhandensein von Trijodion (noch 10^{-6} g KJ neben Jod sind auf diese Weise nachweisbar; vgl. auch Kayser[192]) S. 152 u. 324). Das Spektrum ist vom Kation unabhängig; beim Erwärmen auf 30^0 verschwindet es, um beim Abkühlen wieder zu erscheinen (Tinkler[476])).

Jod-Jodkalium-Lösungen besitzen kräftige bakterizide Wirkung[451]).

Polyjodide in nichtwässerigen Lösungsmitteln. Sollen sich in einer Lösung nennenswerte Mengen von Polyjodiden bilden können, so muß das betreffende Lösungsmittel hohe Löslichkeit für diese Verbindungen besitzen. Nach Olivari[717]) wächst die Lösungsfähigkeit für Polyjodide mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. So lösen die Äther, Aniline und Kohlenwasserstoffe mit ihrer kleinen Dielektrizitätskonstante keine Polyjodide, dagegen sind die Nitroverbindungen der Kohlenwasserstoffe ausgezeichnet dazu befähigt, obwohl sie weder J noch KJ für sich allein in nennenswerter Menge lösen (Dawson[715])). Hierbei entsteht das niedrigste Polyjodid beim Sättigen von Jodlösungen mit KJ, das höchste beim Sättigen von KJ-Lösungen mit Jod.

Als höchste Jodierungsstufe ergab sich in Nitrobenzol, o-Nitrotoluol, m-Nitrotoluol, m-Nitroanisol, Nitropentan, Äthylalkohol, Äthylcyanid, Äthylacetat und Isobutylalkohol das Enneajodid Me^IJ_9, in Nitromethan das Heptajodid Me^IJ_7, als niedrigste in allen Fällen das Trijodid Me^IJ_3; das zur Identifizierung der Polyjodide dienende, analytisch ermittelbare Verhältnis (titrierbares J_2) : KJ in der Lösung liegt nämlich bei den erstangeführten Lösungsmitteln nach Abzug des freien Jods zwischen 3,5 und 4, bei Nitromethan zwischen 2,6 und 2,9, beim niedrigsten Grenztyp nahe 1. Über die dazwischen liegenden Polyjodide Me^IJ_5 und Me^IJ_7 läßt sich von vornherein

nichts aussagen, da Lösungen dieser empirischen Zusammensetzung nicht notwendig auf die Existenz dieser Zwischenstufen schließen lassen, sondern auch Gemische der Grenztypen sein könnten; doch macht zumindest für Nitrobenzol die Tatsache, daß derartige Lösungen einen geringeren Gehalt an freiem Jod aufweisen als der Mischung der Grenztypen zukäme, die Existenz auch der mittleren Polyjodidtypen in diesen Lösungen wahrscheinlich (Dawson[716])).

Polyjodide in Nitrobenzol. Die zur Untersuchung gelangten Polyjodide von Li, NH_4, Na, K, Cs, Rb, Ba, Sr, Tetramethylammonium, Anilin und Dimethylanilin sind, wie aus kryoskopischen und Leitfähigkeitsmessungen (Dawson und Goodson[710]), Dawson und Jackson[714]); vgl. nachstehende Tabelle) hervorgeht, weitgehend elektrolytisch dissoziiert (zu etwa 80 Proz. in 0,1 molarer Lösung).

Relative Gefrierpunktserniedrigung der Kaliumpolyjodide in Nitrobenzollösung (Dawson und Jackson[714])).

Empirische Konzentration 0,1 Mole von	J_2	KJ_3	KJ_5	KJ_7	KJ_9
Konzentration des freien Jods Mol/l	0,1	0,000016	0,005	0,043	0,103
Relative Gefrierpunkts-erniedrigung bezogen auf jene von Jod = 1	1	1,83	1,90	2,25	2,74

Was die Abhängigkeit der molekularen Leitfähigkeit von der Verdünnung betrifft, so nimmt sie wohl nach Dawson und Gawler[723]) zwischen den Konzentrationen 0,15 bis 0,002 mit der Verdünnung zu, zeigt aber keine Annäherung an eine Grenze vollkommener Dissoziation, was durch eine mit der Verdünnung Hand in Hand gehende Steigerung der Komplexdissoziation in niedere Komplexe bzw. in Jodid und freies Jod zu erklären ist. Diese beträgt bei den Enneajodiden nach Dawson[715]) bei 18° in empirisch 0,1-molarer Lösung:

CsJ_9	RbJ_9	KJ_9	NH_4J_9	$N(CH_3)_4J_9$
27 Proz.	25 Proz.	25 Proz.	26 Proz.	26 Proz.,

ist also praktisch unabhängig vom Kation. Sie wächst mit steigender Verdünnung, wie folgende Tabelle zeigt:

Dissoziation von Lösungen der Zusammensetzung KJ_9 in Nitrobenzol bei 18° (Dawson).

KJ_9 Mol/l	Freies Jod J_2 Mol/l	Dissoziation von KJ_9 Proz.
0,48	0,165	8,6
0,10	0,103	26
0,033	0,0405	30
0,01	0,0146	36

Über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Jodierungsstufe orientiert nachstehende Zusammenstellung:

Spezifische Leitfähigkeit verschiedener Polyjodide in Nitrobenzol in empirisch 0,1-molarer Konzentration bei 18° (Dawson und Jackson[714])).

$\varkappa \times 10^4$

Jodide	MJ	MJ_3	MJ_5	MJ_7	MJ_9
NH_4J	—	22,50	22,47	21,68	21,20
RbJ	—	23,30	22,25	21,22	20,71
KJ	—	23,38	21,47	20,88	20,28
CsJ	—	22,65	21,37	20,41	19,88
NaJ	—	22,94	21,10	19,96	19,38
$N(CH_3)_4J$	—	21,03	19,77	19,04	18,51
LiJ	—	20,74	18,89	18,05	17,58
$N(C_2H_5)_4J$	—	19,36	18,04	—	—
$N(C_3H_7)_4J$	12,73	16,29	15,14	14,60	14,31

Von den einfachen Jodiden besitzt nur das des Tetrapropylammoniums primär eine zur Leitfähigkeitsbestimmung hinreichende Löslichkeit. In diesem wahrscheinlich zu verallgemeinernden Falle ist die Leitfähigkeit des Monojodids — trotz voraussichtlich größerer Beweglichkeit seines Anions — kleiner als beim Trijodid und den übrigen Polyjodiden, im Einklang mit der Abegg-Bodländerschen[711]) Theorie der Elektroaffinität, die eine stärkere Ionisation für das Komplexion gegenüber dem einfachen verlangt; über diese Zunahme des Dissoziationsgrades mit steigender Jodierungsstufe lagert sich die Abnahme der Beweglichkeit mit zunehmender Molekulargröße des Anions, für die Dawson und Jackson[714]) schätzungsweise folgende Werte angeben:

	J'	J_3'	J_5'	J_7'	J_9'
l	23,5	11,8	9,7	9,2	8,6;

dieses Zusammenwirken zweier entgegenlaufender Faktoren bedingt offenbar das Maximum der Leitfähigkeit bei einer mittleren Jodierungsstufe.

Ein derartiges Maximum der Leitfähigkeit ist nicht nur in Nitrobenzol, sondern auch in einer Reihe anderer Lösungsmittel, wie in Methyl-, Äthylalkohol, Benzonitril, Essigsäure, zu beobachten.

Molare Leitfähigkeit von KJ_x in Methylalkohol; 18° (Dawson und Leslie[1433])):

J_2/KJ	0	0,5	1	7
0,1 KJ	62,4	66,6	67,0	54,9
0,01 KJ	82,5	84,4	86,4	78,4

In anderen Lösungsmitteln nimmt hingegen die Leitfähigkeit mit steigender Jodierung kontinuierlich ab (Nitromethan) oder zu (Methylacetat, Äthylacetat); in letzterem Lösungsmittel ist die fast sprungweise Steigerung der Leitfähigkeit (auf den 24fachen Betrag) beim Übergang von KJ zu KJ_3 besonders charakteristisch[1433]). Auch in flüssigem Schwefeldioxyd[1380]) nimmt die molekulare Leitfähigkeit der Jodide bei Zusatz von Jod zu:

Λ_{KJ}	Λ_{KJ_3}	Λ_{RbJ_3}	für v = 10 bei 0° C.
41,62	75,50	75,87	rezipr. Ohm.

Bei Bildung der höheren Polyjodide aus den niedrigeren tritt nach Dawson[1364]) und Jackson[714]) Volumkontraktion ein.

Löslichkeiten von Jod und Jodkalium in Wasser-Alkoholgemischen bei 25° (Parsons u. Corliss[1373]).

Gewichtsproz. Alkohol	Löslichkeit von KJ in Proz.	Löslichkeit von J in Proz.	Löslichkeit von J und KJ nebeneinander	
			Proz. KJ	Proz. J
60	30,93	23,04	20,05	72,48
40	42,10	2,97	22,47	70,84

Feste Polyjodide konnten aus wässerig-alkoholischen Lösungen nicht erhalten werden[1373]). Die Spektra der Lösungen von Jod, KJ_3 und CHJ_3 in Äthylalkohol zeigen untereinander große Ähnlichkeit[1417]).

Über Polyjodide in Chloroform s. [476]).

Gemischte Polyhaloide. Als solche kann man die Anlagerungsverbindungen von Jod an Chloride und Bromide bezeichnen; Anlagerungen von Chlor und Brom an Jodide kommen bei der gegenseitigen Stellung der Halogene nicht in Betracht.

Von festen Polyhaloiden seien genannt: $KCl \cdot J_2$ (Berthelot[540])), $CsBr \cdot J_2$ (Wells u. Penfield[737])).

Polyhalogenionen, $J_2 \cdot Cl'$, $J_2 \cdot Br'$, entstehen beim Auflösen von Jod in wässerigen Lösungen von Chloriden und Bromiden; die Jodaddition



$$J_2 + X' \rightleftarrows J_2 \cdot X' \quad (X = Cl,\ Br)$$

führt ganz analog der Trijodionbildung zu dem Gleichgewicht

$$\frac{[J_2]\,[X']}{[J_2 \cdot X']} = K,$$

für welches Jakowkin[272]) aus Verteilungsversuchen im Mittel fand (25° C):

$$\frac{[J_2]\,[Cl']}{[J_2 \cdot Cl']} = 0{,}43$$

$$\frac{[J_2]\,[Br']}{[J_2 \cdot Br']} = 0{,}078,$$

während, wie der Übersicht halber hier wiederholt sei,

$$\frac{[J_2]\,[J']}{[J_2 \cdot J']} = 0{,}00137.$$

Dementsprechend zeigen die Lösungen der Alkalichloride und -bromide eine, wenn auch im Vergleich zu den Jodiden bedeutend geringere, Löslichkeitsvermehrung für Jod, die die spezifische, aussalzende Wirkung der betreffenden Salze auf die Löslichkeit des freien Jods (Jakowkin) überwiegt. Die betreffenden Löslichkeitswerte sind auszugsweise in folgender Tabelle wiedergegeben; die hieraus berechenbaren Gleichgewichtskonstanten stimmen mit den obigen Angaben ungefähr überein.

Löslichkeit von Jod in Bromidlösungen bei 25°. (Bell u. Buckley[1456])).

NaBr Mol/l	J_2 gelöst Mol/l	KBr Mol/l	J_2 gelöst Mol/l
0,937	0,0133	0,509	0,0088
3,473	0,0299	1,841	0,0266
4,849	0,0324 (Maximum!)	2,778	0,0358
6,141	0,0311	3,453	0,0432
7,346 (Sättigung)	0,0275	4,771 (Sättigung)	0,0547

Auf die Bildung einer Säure $HCl \cdot J_2$ weist die beträchtliche Löslichkeit von Jod in konzentrierter Salzsäure hin, die unter merklicher Wärmeentwicklung (nach Berthelot[735]) 1200 cal für 1 Mol festes Jod) vor sich geht.

Bei paarweise gleichzeitiger Gegenwart von Jodiden, Bromiden und Chloriden tritt, wie schon aus den Zahlenwerten der bezüglichen Gleichgewichtskonstanten folgt und sich auch spektroskopisch nachweisen ließ, gelöstes Jod ganz überwiegend mit dem Halogenion (Haloid) höheren Molekulargewichts zusammen, da ja die Beständigkeit der Salze in der Reihenfolge KJ_3, $KBrJ_2$, $KClJ_2$ abnimmt (Tinkler[734])).

Über gemischte Polyhaloide der Erdalkalimetalle ($Me^{II}Br_4J_2$), erhalten durch Auflösen von Brom und Jod in den entsprechenden Erdalkalibromidlösungen, vgl. J. Meyer[1204]), doch ist auf S. 436 und 444 die Unsicherheit einer eindeutigen Entscheidung zwischen den verschiedenen Anlagerungsmöglichkeiten angedeutet worden.

Ähnlich dem Trijodion besitzen auch die Komplexionen $J_2 \cdot Br'$ und $J_2 \cdot Cl'$ charakteristische Absorptionsspektra. Zusatz von KBr zu einer Jodlösung, also Bildung von $J_2 \cdot Br'$, erzeugt ein Spektrum, das ein deutliches Absorptionsband, aber weniger allgemeine Absorption zeigt als das Spektrum des Trijodions. (Tinkler[734])). Dem $J_2 \cdot Br'$-Spektrum ähnlich ist das des $J_2 \cdot Cl'$-Ions, das gleichfalls ein wohldefiniertes Absorptionsband besitzt.

Auf die Existenz gemischter Polyhaloide in nichtwässerigen Lösungsmitteln läßt die, wenn auch geringe, Löslichkeit von KBr, KCl, RbCl und CsCl in Nitrobenzol bei Gegenwart von Jod schließen (Dawson und Goodson[710])); die geringere Löslichkeit der Chloride gegenüber Bromiden deutet auf eine ähnliche Reihenfolge der bezüglichen Geichgewichtskonstanten wie in wässeriger Lösung.

Über die Polyhaloide, die durch Anlagerung von JCl, JCl_3 usw. an Alkalihaloide entstehen, vgl. S. 475 und 484.

Analog wie die Anlagerungsverbindungen des Jods an Halogenionen dürften auch die an andere komplexe Ionen aufzufassen sein. Als Beispiele seien die von Geuther[140]) angeführten Verbindungen $K_2Pt(CN)_4 \cdot J_2$ und $Co_4(NH_3)_{20} \cdot (SO_4)_3Cl_4J_2 \cdot J_4$ erwähnt.

Ähnlich wie Jodion mit Jod unter Bildung der im vorstehenden behandelten Polyjodionen sich vereinigt, vermag es auch entsprechend seiner komplexbildenden Tendenz noch mit anderen Neutralteilen Verbindungen einzugehen, die im folgenden im Zusammenhange als

Jodionkomplexe (Jodidkomplexe)

besprochen seien.

Jodsulfonionen (Walden und Centnerszwer[575])). In flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel zeigen Jodide anomales Verhalten, z. B. Abweichungen von den osmotischen Gesetzen, Auftreten intensiver Färbungen usw. (Walden[576])), was auf die Bildung komplexer Additionsverbindungen dieser Salze mit dem Solvens schließen läßt. Daß es sich hierbei um Komplexionen handelt, zeigt deutlich die beträchtliche Leitfähigkeit solcher Lösungen.

Bei der Elektrolyse dieser Komplexverbindungen, also von Lösungen der Jodide der Alkalien oder quartärer organischer Ammoniumbasen in flüssigem SO_2 wird, dem Faradayschen Gesetze entsprechend, an der Anode Jod, an

der Kathode Schwefel abgeschieden unter gleichzeitiger Bildung von Sulfiten (oder Komplexverbindungen von solchen) (Bagster u. Steele[1474]).

Die Darstellung der Verbindungen im festen Zustande hat Péchard[577]) und nach ihm Fox[578]) versucht; sie erhielten bei Einwirkung von SO_2 im flüssigen oder gasförmigen Zustande auf KJ oder HJ braun gefärbte Stoffe, deren Zusammensetzung der Formel $RJ \cdot SO_2$ entsprach. In quantitativer Hinsicht abweichende Resultate erhielten Walden und Centnerszwer beim Zusammenbringen von SO_2 und KJ in zugeschmolzenen Röhren. Sie erhielten bei Gemischen mit 30 bis 40% KJ vollständig zu einem homogenen Ganzen erstarrende Stoffe, in 30 proz. Gemischen nach einiger Zeit rote, wohlausgebildete würfelförmige Kristalle, deren Analyse die Zusammensetzung $KJ \cdot 4SO_2$ ergab. Dieser Befund wurde noch durch den Nachweis bestätigt, daß eingeengte Lösungen in SO_2 von 20 Mol-Proz. KJ an einen konstanten Gefrierpunkt $-0{,}26^0$ zeigten, der also als der Schmelzpunkt der Verbindung zu betrachten ist. Als Dampftension der Substanz ergab sich 49,9 mm bei 0^0, so daß die von Péchard für $KJ \cdot SO_2$ angegebene Tension von 60 mm erkennen läßt, daß er die durch überschüssiges SO_2 verunreinigte Verbindung Waldens in Händen hatte.

Bei tieferer Temperatur wurde eine gelbe Verbindung $KJ \cdot 14SO_2$ mit einem Schmelzpunkt oberhalb $-23{,}4^0$ isoliert.

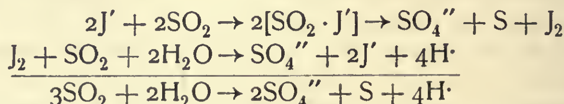
Entsprechend dem Vorschlage Waldens wären die Verbindungen als Kaliumsulfonjodide zu bezeichnen. Ihren Anionen dürfte die Konstitution $J(SO_2)_4'$ usw. zukommen, was die Verbindungen in vollkommene Analogie zu den Metallammoniaken setzen würde.

Kommen mithin den von Péchard und Fox beschriebenen festen Stoffen nicht die ihnen zugeschriebenen Zusammensetzungen zu, so muß dies in noch höherem Maße von den Verbindungen Zinnos[437]) (vgl. auch Saladin[579])) gelten, der von der „Jodschwefeligen Säure“ $HJ \cdot SO_2$ das Na-, K- und NH_4-Salz erhalten haben will.

Fox zeigte, daß in wässerigen Lösungen die bedeutende Löslichkeitsvermehrung für SO_2 durch gelöstes KJ auf der Bildung einer Komplexverbindung beruhe, der er die Formel $KJ \cdot SO_2$ gab, da die Löslichkeit des SO_2 proportional der ersten Potenz des Partialdruckes ist. Die Leitfähigkeit von wässerigen SO_2-Lösungen mit KJ als Zusatz ergibt gegenüber der reiner KJ-Lösungen mit steigender Konzentration des Salzes eine starke Krümmung nach der Abszissenachse, so daß die Werte schließlich hinter denen für reine KJ-Lösungen zurückbleiben; auch dies deutet auf die Existenz eines weniger beweglichen Komplexions. Die quantitativen Folgerungen von Fox sind wegen der phasentheoretischen Kompliziertheit der betrachteten wässerigen Systeme nach Walden nicht zwingend. Walden und Centnerszwer fanden, daß schon in Verdünnungen von 0,4 n die Komplexverbindungen, wie aus den Gefrierpunktsbestimmungen zu schließen ist, zum größten Teile zerfallen sind; die hiergegen sprechenden Befunde von Fox lassen sich jedoch durch abweichende Versuchsbedingungen erklären.

Berg[580]) hat bei KJ-haltigen SO_2-Lösungen ein bedeutend größeres Aufnahmevermögen für Luftsauerstoff als bei gewöhnlichen SO_2-Lösungen festgestellt. Die bei Anwesenheit steigender Mengen von HJ durch SO_2-Lösung absorbierte O-Menge fällt zuerst, um dann wieder zu steigen, und zwar zu Werten, die weit höher liegen als der Summe der von den einzelnen äquivalenten Lösungen absorbierten Mengen entspricht. Berg erklärt dies durch

die Annahme, daß das erwähnte Komplexion, dem er der älteren Anschauung entsprechend die Formel $J \cdot SO_2'$ gibt, rascher durch Luftsauerstoff oxydiert wird als J'. Außerdem zeigen J'-haltige SO_2-Lösungen eine katalytische Beschleunigung der Selbstzersetzung des SO_2 unter Entstehung von S, H_2S und H_2SO_4, eine Reaktion, die auch durch Licht beschleunigt wird. Als Schema gibt er hierfür



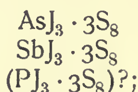
$$2J' + 2SO_2 \rightarrow 2[SO_2 \cdot J'] \rightarrow SO_4'' + S + J_2$$
$$J_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow SO_4'' + 2J' + 4H^{\cdot}$$
$$\overline{3SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2SO_4'' + S + 4H^{\cdot}}$$

Volhard[581]) erklärt die Reaktion mit Rücksicht auf Befunde Topfs[582]) bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf KJ, unter Weglassung der Additionsverbindung und bestreitet deren Existenz. Mit Rücksicht auf die Untersuchungen von Fox, Walden und Centnerszwer dürfte jedoch das Schema Bergs, wenn auch in entsprechend modifizierter Form, seine Berechtigung besitzen. (Vgl. auch die veraltete Annahme von Menke[583])).

Wie mit SO_2 gibt Jodion auch mit As_2O_3 eine Additionsverbindung. Die von Zinno[437]) beschriebene Jodarsensäure, die durch Einwirkung von J auf As_2O_3 in trockenem Zustande entstehen soll, existiert nach Wegner[438]) nicht. Dagegen hat Emmet[851]) eine Verbindung erhalten, die allerdings nicht, wie er annimmt, die Zusammensetzung $3As_2O_3 \cdot 2KJ$ besitzt, sondern, wie Schiff und Sestini[922]) gezeigt haben, wahrscheinlich in einer anhydrischen und einer hydratischen Form: $4As_2O_3 \cdot 2KJ$ und $4As_2O_3 \cdot 2KJ \cdot H_2O$ auftreten kann. Sie scheidet sich beim Vermischen äquivalenter Lösungen der beiden Komponenten aus, scheidet auf Säurezusatz Jod ab und verliert ihr gesamtes Wasser erst bei 220°.

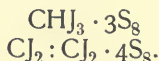
Eine Verbindung des Jodions mit Glukose $2(C_6H_{12}O_6) \cdot NaJ \cdot H_2O$ hat Traube[1213]) beschrieben; über die Anhydroverbindung vgl. Wülfing[1214]).

Eine andere Art von Additionsverbindungen bilden die Stoffe, die durch Anlagerung von Schwefel an Metalloidjodide entstehen, und die man in Analogie zu den Jodsulfonen als Jodsulfine bezeichnen könnte. Ihr allgemeiner Typus ist $RJ_n \cdot nS_8$, sie enthalten also für jedes Atom Jod eine Molekel S_8. Es sind bekannt:



$$AsJ_3 \cdot 3S_8$$
$$SbJ_3 \cdot 3S_8$$
$$(PJ_3 \cdot 3S_8)?;$$

bei Bi ist die entsprechende Verbindung nicht bekannt; in der organischen Reihe:

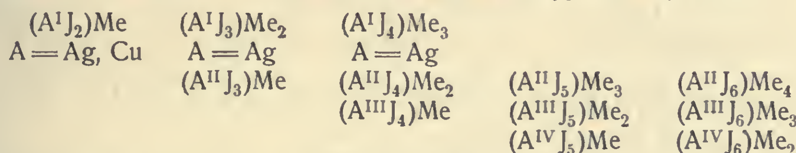


$$CHJ_3 \cdot 3S_8$$
$$CJ_2 : CJ_2 \cdot 4S_8.$$

Sie entstehen durch gemeinsame Auflösung der Komponenten in Schwefelkohlenstoff (Augier[584])). Ihre kristallographische Beschreibung s.[1411]).

Jodosalze und Jodosäuren. Eine weitere Klasse von Additionsverbindungen des Jodions bilden die durch Anlagerung von Schwermetalljodiden an Jodion entstehenden Ionen der Jodosäuren und Jodosalze; letztere entstehen durch Vereinigung von Schwermetalljodiden mit den Jodiden der einwertigen Alkalimetalle. Sonach gehören die erwähnten Salze der großen Gruppe der Halogenosalze an. Die für sie hier gewählte Bezeichnungsweise nach Werner[502]) entspricht ihrer Analogie zu den Sauerstoffsalzen, während

sie früher, dem einfachen Salzcharakter ihrer Komponenten entsprechend' Doppeljodide oder Joddoppelsalze genannt wurden. Nach der älteren Auffassungsweise Remsens[585]) liegt ihrer Konstitution eine direkte Bindung des Jodatoms des Schwermetalljodids mit dem Jodatom des Alkalijodids zugrunde. Nach Werner (a.a.O. S. 90) geht jedoch aus der Analogie mit den Sauerstoffsalzen und den Metallammoniakverbindungen hervor, daß sämtliche Halogenatome in direkter Bindung mit dem Schwermetallatom stehen, während die Atome der Alkalimetalle in indirekter Bindung diesen Komplex als zweite Sphäre umgeben. Die Maximaltypen sind auch hier durch die Koordinationszahl des Zentralatoms bestimmt. Von den zu erwartenden Typen der Jodosalze:

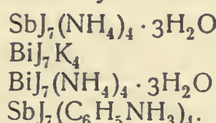


$(A^{I}J_2)Me$	$(A^{I}J_3)Me_2$	$(A^{I}J_4)Me_3$		
A = Ag, Cu	A = Ag	A = Ag		
	$(A^{II}J_3)Me$	$(A^{II}J_4)Me_2$	$(A^{II}J_5)Me_3$	$(A^{II}J_6)Me_4$
		$(A^{III}J_4)Me$	$(A^{III}J_5)Me_2$	$(A^{III}J_6)Me_3$
			$(A^{IV}J_5)Me$	$(A^{IV}J_6)Me_2$

sind nur die für Bi und Te vollkommen bekannt.

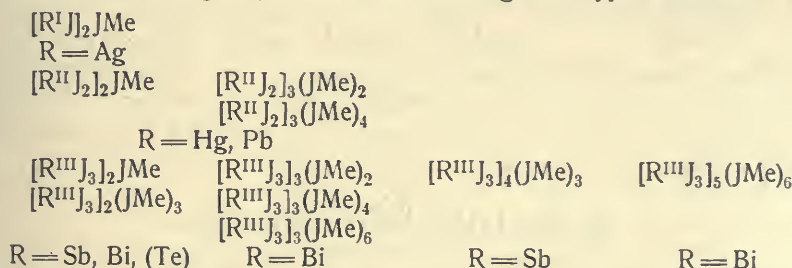
Eine ausführliche Übersicht über die Jodosalze siehe bei Pfeiffer[586]).

Salze mit mehr als 6 Atomen Jod auf 1 Schwermetallatom sind



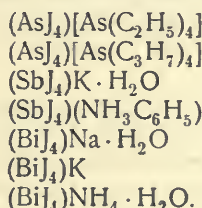
$SbJ_7(NH_4)_4 \cdot 3H_2O$
BiJ_7K_4
$BiJ_7(NH_4)_4 \cdot 3H_2O$
$SbJ_7(C_6H_5NH_3)_4$.

Von mehrkernigen Jodosalzen sind folgende Typen bekannt:



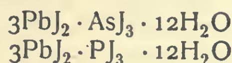
$[R^{I}J]_2JMe$			
R = Ag			
$[R^{II}J_2]_2JMe$	$[R^{II}J_2]_3(JMe)_2$		
	$[R^{II}J_2]_3(JMe)_4$		
R = Hg, Pb			
$[R^{III}J_3]_2JMe$	$[R^{III}J_3]_3(JMe)_2$	$[R^{III}J_3]_4(JMe)_3$	$[R^{III}J_3]_5(JMe)_6$
$[R^{III}J_3]_2(JMe)_3$	$[R^{III}J_3]_3(JMe)_4$		
	$[R^{III}J_3]_3(JMe)_6$		
R = Sb, Bi, (Te)	R = Bi	R = Sb	R = Bi

Typus $[R^{III}J_3]_n(JMe)_n$ scheint zu fehlen, was aber daher rührt, daß er gewöhnlich als $RJ_3 \cdot JMe$ formuliert wird. Hierher gehören:



$(AsJ_4)[As(C_2H_5)_4]$
$(AsJ_4)[As(C_3H_7)_4]$
$(SbJ_4)K \cdot H_2O$
$(SbJ_4)(NH_3C_6H_5)$
$(BiJ_4)Na \cdot H_2O$
$(BiJ_4)K$
$(BiJ_4)NH_4 \cdot H_2O$.

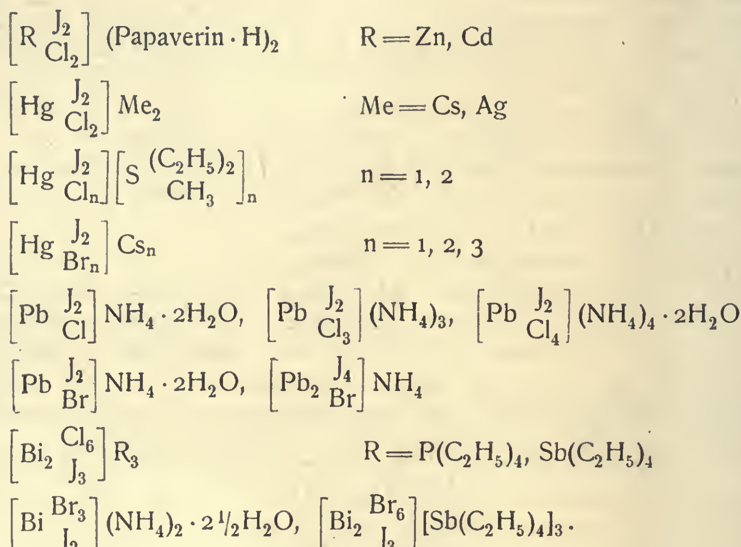
Eine Ausnahmestellung nehmen die beiden Verbindungen



$3PbJ_2 \cdot AsJ_3 \cdot 12H_2O$
$3PbJ_2 \cdot PJ_3 \cdot 12H_2O$

ein, in denen, was bisher noch nicht beobachtet war, das Alkalijodid durch Jodmetalloidverbindungen ersetzt ist. Trotzdem dürften sie zu den echten Jodosalzen gehören.

Gemischte Typen der Halogenosalze, bei denen sich verschiedenartige Halogenide zu Verbindungen höherer Ordnung vereinigen, sind ebenfalls bekannt.



$$\left[R\,{}^{J_2}_{Cl_2}\right](\text{Papaverin}\cdot H)_2 \qquad R = Zn, Cd$$

$$\left[Hg\,{}^{J_2}_{Cl_2}\right]Me_2 \qquad Me = Cs, Ag$$

$$\left[Hg\,{}^{J_2}_{Cl_n}\right]\left[S\,{}^{(C_2H_5)_2}_{CH_3}\right]_n \qquad n = 1, 2$$

$$\left[Hg\,{}^{J_2}_{Br_n}\right]Cs_n \qquad n = 1, 2, 3$$

$$\left[Pb\,{}^{J_2}_{Cl}\right]NH_4\cdot 2H_2O, \quad \left[Pb\,{}^{J_2}_{Cl_3}\right](NH_4)_3, \quad \left[Pb\,{}^{J_2}_{Cl_4}\right](NH_4)_4\cdot 2H_2O$$

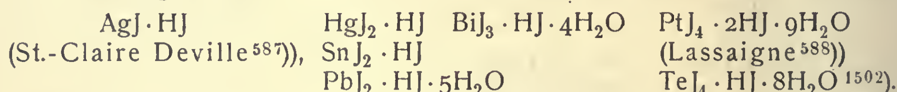
$$\left[Pb\,{}^{J_2}_{Br}\right]NH_4\cdot 2H_2O, \quad \left[Pb_2\,{}^{J_4}_{Br}\right]NH_4$$

$$\left[Bi_2\,{}^{Cl_6}_{J_3}\right]R_3 \qquad R = P(C_2H_5)_4, Sb(C_2H_5)_4$$

$$\left[Bi\,{}^{Br_3}_{J_2}\right](NH_4)_2\cdot 2\tfrac{1}{2}H_2O, \quad \left[Bi_2\,{}^{Br_6}_{J_3}\right][Sb(C_2H_5)_4]_3.$$

(Werner a. a. O. S. 99, wo auch ausführliche Literaturangabe.)

Von den den erwähnten Jodosalzen zugrunde liegenden Jodosäuren sind nur einige isoliert:



$AgJ\cdot HJ$ (St.-Claire Deville[587]), $HgJ_2\cdot HJ$, $SnJ_2\cdot HJ$, $PbJ_2\cdot HJ\cdot 5H_2O$, $BiJ_3\cdot HJ\cdot 4H_2O$, $PtJ_4\cdot 2HJ\cdot 9H_2O$ (Lassaigne[588]), $TeJ_4\cdot HJ\cdot 8H_2O$[1502]).

Einzelheiten siehe S. 425, 426; weitere Literaturangaben vgl. bei Werner (a. a. O. S. 101).

Jodmetalloidverbindungen.

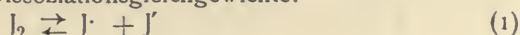
Existenz positiver Jodionen. Bei der Besprechung der Stellung des Jods im periodischen System S. 398 wurden die allgemeinen Gründe für die wahrscheinliche Existenz positiver Jodionen angeführt. Zur Gewißheit wird jene Vermutung jedoch erst durch eine Reihe von experimentellen Tatsachen, die sich nur durch die Annahme von Jodkationen widerspruchslos und einheitlich zusammenfassen lassen.

Als wichtigster Beweis ist vor allem die von Walden[287]) beobachtete elektrolytische Leitfähigkeit von Jod in anorganischen Lösungsmitteln zu betrachten, die, wie Walden ausführlich klarlegt, nicht auf eine sekundäre Wirkung des Lösungsmittels, sondern nur auf eine Spaltung des Jods in positive und negative Jodionen zurückzuführen ist (vgl. S. 370). Auch in organischen Lösungsmitteln zeigt Jod eine beträchtliche Leitfähigkeit, und das in gewissem Sinne optisch anomale Verhalten dieser Lösungen könnte wie in obigem Falle durch eine elektrolytische Dissoziation der Jodmolekel erklärt werden (Waentig, vgl. S. 389).

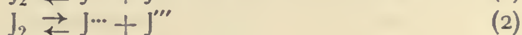
Für die Zusammensetzung der Jodmolekel kommen nach Walden folgende Möglichkeiten in Betracht:

$$J_2 = J^I J^I \text{ oder } J^{III} J^{III} \text{ oder } \tfrac{1}{2} J^I{}_3 J^{III}$$

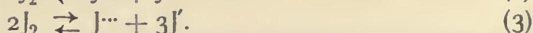
und dementsprechend für die Dissoziationsgleichgewichte:



$$J_2 \rightleftarrows J^{\cdot} + J' \quad (1)$$

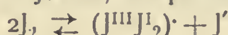


$$J_2 \rightleftarrows J^{\cdot\cdot\cdot} + J''' \quad (2)$$



$$2J_2 \rightleftarrows J^{\cdot\cdot\cdot} + 3J'. \quad (3)$$

Für den Vorgang nach (1) spricht die Analogie mit der elektrolytischen Dissoziation des JCl, für (3) die des JCl_3; allerdings machen es die Untersuchungen von Oddo[739]) wahrscheinlich, daß hier nicht das dreiwertige Jodkation, sondern ein komplexes Jodion, entsprechend der Gleichung:

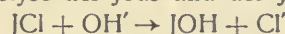


$$2J_2 \rightleftarrows (J^{III}J^I{}_2)^{\cdot} + J'$$

auftritt.

Schema (2) ist wegen der Einführung von J''' ganz unwahrscheinlich und hat wohl auszuscheiden.

Die durch die Diskussion der obigen Möglichkeiten nahegelegte Annahme eines einwertigen positiven Jodions ergibt sich auch aus Untersuchungen von Sullivan[741]) (vgl. S. 473) und von Skrabal[745]). Ferner scheint seine Existenz auch aus dem Basencharakter der unterjodigen Säure hervorzugehen; die Hydrolyse des Jods und des Jodchlorids (vgl. S. 465)



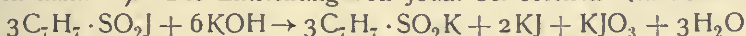
$$JCl + OH' \rightarrow JOH + Cl'$$



$$J_2 + OH' \rightarrow JOH + J'$$

verläuft analog der eines Neutralsalzes mit schwacher Base.

Auch lehrt das Verhalten der Jodanhydride der aromatischen Sulfosäuren beim Behandeln mit Alkali, daß das Jod durch das Alkaliatom ersetzt werden kann[742]). Die Entstehung von Jodat bei solchen Reaktionen:



$$3C_7H_7 \cdot SO_2J + 6KOH \rightarrow 3C_7H_7 \cdot SO_2K + 2KJ + KJO_3 + 3H_2O$$

läßt die intermediäre Bildung von JOH vermuten.

In diesen Zusammenhang fügt sich ferner das von Raschig[743]) beobachtete Entstehen von JCl beim Behandeln organischer Jodylverbindungen mit HCl aufs beste ein.

Für einen relativ stark elektropositiven Charakter des einwertigen Jodkations (im folgenden kurzweg als „Jodkation" bezeichnet) spricht der Umstand, daß, wie Fichter und Rohner gezeigt haben, auch das dreiwertige Jod basische Eigenschaften besitzt, so daß dies um so mehr von dem einwertigen Jod zu erwarten ist[505]).

Trotzdem ist aber wegen der starken elektronegativen Affinität der Halogene auch das Jodkation $J^{\cdot}$ noch äußerst unbeständig. In größerer Konzentration setzt es sich sofort mit den in der Lösung vorhandenen negativen Ionen (OH', J') um (Skrabal[748, 749])).

Einwertiges Jod.

Als Derivate des einwertigen Jodkations sind alle jene binären Verbindungen aufzufassen, in denen Jod die positive Komponente bildet, so daß deren Dissoziation, wenn auch nur spurenweise, zu positivem Jodion führt.

Hierher gehört vor allem die unterjodige Säure, die sich weit mehr als Base (Jodhydroxyd) denn als Säure (unterjodige Säure) verhält. Ihre Auffassung als Base läßt den ersteren Namen gerechtfertigter erscheinen als den letzteren, zu dessen Gunsten nur noch die historische Entwicklung spricht.

Des weiteren gehören hierher die Verbindungen mit Br, Cl, CN, sowie

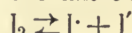
die Jodstickstoffverbindungen, wie dies ebenfalls aus ihrem Verhalten bei der Hydrolyse folgt.

Von historischem Interesse ist es, daß schon Gay-Lussac[138]) das Jod im Jodchlorid als den positiven Bestandteil angesprochen hat.

Jodhydroxyd, unterjodige Säure.

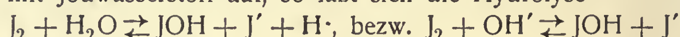
JOH, entsteht sowohl bei der Hydrolyse von Jod, als auch bei der Oxydation von Jodion durch sauerstoffhaltige Oxydationsmittel. Über die Energetik und Kinetik dieser Verbindung vgl. S. 517 und S. 525.

Fassen wir nach dem über das Jodkation Gesagten die Jodmolekel als Verbindung eines schwachen Kations mit einem starken Anion



$$J_2 \rightleftarrows J^{\cdot} + J'$$

oder mit anderen Worten als das Salz einer schwachen Base, des Jodhydroxyds, mit Jodwasserstoff auf, so läßt sich die Hydrolyse



$$J_2 + H_2O \rightleftarrows JOH + J' + H^{\cdot}, \text{ bezw. } J_2 + OH' \rightleftarrows JOH + J'$$

auch in die Form

$$J^{\cdot} + (J') + H_2O \rightleftarrows JOH + (J') + H^{\cdot}, \text{ bezw. } J^{\cdot} + (J') + OH' \rightleftarrows JOH + (J')$$

kleiden.

Die Existenz eines derartigen Hydrolysengleichgewichtes geht schon aus dem Einfluß von OH'- und J'-Ionen auf eine Jod-Alkali-Lösung hervor (vgl. auch[367, 538, 738])). Daß freies Jod neben Alkali bestehen kann[398]), zeigt z. B. die alkalische Reaktion bei gleichzeitiger Gelbfärbung in durch Luftsauerstoff oxydierten KJ-Lösungen; ähnlich beobachtete Schönbein[396]), daß bei Zersetzung von KJ durch nicht zuviel NaClO in alkalischer Lösung die Flüssigkeit braun gefärbt bleibt. Entsprechend der Hydrolysengleichung muß das Gleichgewicht durch Zufuhr von OH'-Ion von links nach rechts verschoben werden; in der Tat zeigt eine Lösung äquivalenter Mengen von Jod und Alkali noch Gelbfärbung, bei Überschuß von Alkali aber nicht einmal mehr die Jodstärkereaktion[731]). Beim Nachweis oxydierender Substanzen mit Jodstärkepapier darf daher nicht zu stark alkalisch gemacht werden[398]).

Umgekehrt bewirken OH'-vermindernde Einflüsse eine Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite des freien Jods. So wird durch Zusatz von Hydrocarbonat, das ja mit OH' nach

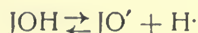


$$HCO_3' + OH' \rightleftarrows H_2O + CO_3''$$

reagiert, fast alle unterjodige Säure zersetzt[736]). Daß aber auch in hydrocarbonat-alkalischer Lösung noch immer eine kleine Menge von unterjodiger Säure erhalten bleibt, läßt sich durch ihr charakteristisches Verhalten bei der Titration mit Thiosulfat (Bildung von Sulfat, während Jod und Jodat Tetrathionat geben; vgl. S. 531) nachweisen.

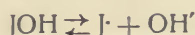
Die Wirkungsweise der Jodionen erkennt man unter anderem an dem Wiederauftreten der Jodstärkefärbung in einer mit Alkali gerade entfärbten Jodlösung bei Zusatz von KJ, oder auch an der Tatsache, daß ein KJ-Gehalt Jod vor dem Angriff durch KOH gewissermaßen „schützt" (Schönbein[396])). Alle diese Erscheinungen sind selbstverständlich auch einer quantitativen Berechnung auf Grund der S. 517 angeführten Werte zugänglich.

Das Hydrolysenprodukt „unterjodige Säure", JOH, ist im Sinne der Dissoziation



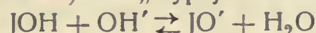
$$JOH \rightleftarrows JO' + H^{\cdot}$$

eine überaus schwache Säure, sofern sie die Bezeichnung „Säure" überhaupt zu Recht trägt und nicht vielmehr als „Jodhydroxyd" im Sinne der Dissoziation



$$JOH \rightleftarrows J^{\cdot} + OH'$$

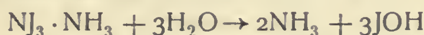
Basencharakter hat. Vielleicht sind beide Dissoziationsarten gleichzeitig möglich und JOH amphoterer Natur. Jedenfalls wird die der Jodhydrolyse sich anschließende Folgereaktion[398] der „Hypojoditbildung"



$$JOH + OH' \rightleftarrows JO' + H_2O$$

selbst in alkalischer Lösung wohl nur zu sehr geringem Betrage verlaufen können; JOH scheint also unter allen Verhältnissen vorwiegend in freier Form zu bestehen oder, was dasselbe besagt, seine Alkalisalze sind selbst in stark alkalischer Lösung weitgehend hydrolysiert.

Für dieses Verhalten sprechen zunächst alle jene kinetischen Erwägungen bei der Umwandlung der unterjodigen Säure in Jodat, die Argumente zugunsten des Jodkations liefern, ferner die schnelle Bildung von Jodat in selbst stark alkalischen Hypojoditlösungen, sofern diese Reaktion nach Foerster und Müller[744] an die Gegenwart von JOH geknüpft ist (vgl. S. 526), schließlich eine Reihe rein chemischer Tatsachen, so die gegenüber der unterjodigen Säure relativ große Beständigkeit des Jodchlorids[776], ferner der Verlauf der Hydrolyse von Jodstickstoffverbindungen[396, 743, 746, 778]:



$$NJ_3 \cdot NH_3 + 3H_2O \rightarrow 2NH_3 + 3JOH$$



$$NJ_3 + 3H_2O \rightarrow NH_3 + 3JOH$$



$$NHJ_2 + 2H_2O \rightarrow NH_3 + 2JOH$$

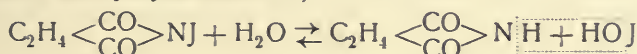
und entsprechend



$$NHJ_2 + 2HCl \rightarrow NH_3 + 2JCl.$$

Ähnlich entsteht JOH auch bei der Hydrolyse von Triazojodid N_3J[1257] und Jodisoformanilid $C_6H_5NJ(COH)$[1258] durch Alkali.

Erwähnt sei hier auch der Hydrolysenverlauf der Jodylverbindungen Jodylsuccinimid und Jodylacetamid[747]:



$$C_2H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NJ + H_2O \rightleftarrows C_2H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NH + HOJ$$

und



$$CH_3CONHJ + H_2O \rightleftarrows CH_3CONH_2 + JOH.$$

In allen diesen Fällen ist das Jod an einen ausgesprochen negativen Rest gebunden, bildet also seinerseits den positiven Teil der Verbindungen.

Auf der anderen Seite liegen indessen auch einige Beobachtungen vor, bei denen sich doch Anzeichen für die Existenz unterjodigsaurer Salze, Hypojodite, ergeben zu haben scheinen. So berichten Lunge und Schoch[752] über eine dem Chlorkalk ähnliche Verbindung, den Jodkalk, der in Lösung selbst beim Kochen haltbar sein soll; die Existenz dieser Verbindung wird aber bestritten[1448, 751, 755]. Ähnlich soll nach Orton und Blackman[751] die Lösung des Ammoniumhypojodits zur vollständigen Umwandlung in Jodat im Gegensatz zu den übrigen Salzen 2 bis 3 Wochen brauchen. Die Angabe über die Beständigkeit des Ammoniumhypojodits bestätigt Elbs[753], der es durch Elektrolyse von Ammoniumjodid und organischen Ammoniumjodiden (z. B. Tetramethylammoniumjodid) erhielt. Aus der die Anode umgebenden Flüssigkeit kann durch Zusatz von Bariumchlorid ein schmutzigweißer Niederschlag gefällt werden, der sich auf Zusatz

von Säuren nur teilweise löst, da sekundär unlösliches Bariumjodat entsteht. Bei der Einwirkung von Jod auf MgO in Gegenwart von Wasser haben Lenssen und Löwenthal[367]) die Bildung eines braunen Stoffes beobachtet, den sie als Magnesiumhypojodit betrachten. Nach Taylor[755]) ist hierbei aber die Bildung von Hypojodit (oder unterjodiger Säure) nur minimal, und der braune Körper als Adsorptionsprodukt aufzufassen[366]).

Wenn es nun auch nach dem Vorhergehenden nicht ausgeschlossen ist, daß JOH amphoteren Charakter besitzt, also in der Regel als Base, daneben aber auch als Säure fungieren kann, so bleibt es dennoch zweifelhaft, ob in den vorerwähnten Fällen wirklich Salze vorhanden waren und nicht bloß freie unterjodige Säure. Die verhältnismäßig große Beständigkeit jener Lösungen erklärt sich wohl z. T. aus der geringen Konzentration der unterjodigen Säure, z. T. aus ihrer geringen Alkalität, die der Jodatbildung hinderlich ist.

Im allgemeinen ist aber JOH als Zwischenprodukt zwischen Jod und Jodat außerordentlich unbeständig und stets in Umwandlung begriffen (vgl. „Kinetik der Jodsauerstoffverbindungen", S. 525). In großer Verdünnung, z. B. beim Ausschütteln der erwähnten organischen Jodylverbindungen mit viel Wasser, bei niedriger Temperatur[367, 731]) wird JOH stabiler, ferner — scheinbar — bei Gegenwart von Jod infolge J_3OH-Bildung (siehe f. S.), in stark saurer Lösung infolge Salzbildung (z. B. JCl[749, 1383])).

Demgemäß ist die unterjodige Säure nur in Form ihrer wässerigen Lösungen bekannt; diese sind schwach gelb gefärbt, besitzen einen an Safran oder unterchlorige Säure erinnernden Geruch, bläuen Jodkaliumstärkekleister stark (Rückbildung von Jod), reinen Kleister in schwächerem Maße.

Die Bildung der unterjodigen Säure (nach älterer Auffassung der Hypojodite) aus Jod in neutraler und alkalischer wässeriger Lösung haben zuerst Marignac und vor allem Schönbein[396]) beobachtet. Marignac[802]) erhielt Lösungen der unterjodigen Säure bei der Einwirkung von Jod auf Barytlösung oder auf aufgeschwemmtes Bariumsuperoxyd (unter Sauerstoffentwicklung), Schönbein in Lösungen von Jod und Alkalihydroxyden oder Ammoniak (vgl. auch Seliwanow[746, 747])), in größerer Konzentration durch Alkalischmachen von Jod-Jodkaliumlösungen, ferner in Suspensionen[750]) und alkoholischen Lösungen[754]) von Jod und HgO, wobei 80 bis 90 Proz. der theoretischen Menge gebildet werden[755a]), ferner mit $AgNO_3$ und Ag_2CO_3, entsprechend den Gleichungen:



$$AgNO_3 + J_2 + H_2O \rightarrow AgJ + JOH + HNO_3$$



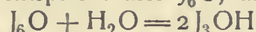
$$Ag_2CO_3 + 2J_2 + H_2O \rightarrow 2AgJ + 2JOH + CO_2.$$

Alle diese Lösungen enthalten die unterjodige Säure aber nur für kurze Zeit als Übergangsstufe zu Jodat (30 Sek. bis 5 Min.) und zersetzen sich namentlich beim Kochen äußerst rasch[396, 731, 751]).

Das Verhalten von unterjodiger Säure zu anderen Stoffen bedingt im wesentlichen den Verlauf der Oxydations- und Reduktionsreaktionen $J_2 \rightleftarrows J'$, die S. 531ff. im Zusammenhange erörtert werden; im speziellen sei hier nur folgendes erwähnt. Die unterjodige Säure (Jodhydroxyd) ist ein starkes Oxydationsmittel und wirkt sehr stark bleichend auf organische Farbstoffe, z. B. Indigo, und zwar stärker als äquivalente Mengen unterchloriger oder unterbromiger Säure. Kurkumapapier wird durch sie braun gefärbt; sie wird durch Wasserstoffperoxyd unter lebhafter Sauerstoffentwicklung reduziert (vgl. S. 533) und entwickelt mit Harnstoff freien Stickstoff; die Anwesenheit von unterjodiger Säure in einer Lösung von Jod in Alkalilösung

kann daher sowohl durch die Sauerstoffentwicklung bei Zusatz von Wasserstoffperoxyd als auch durch die lebhafte Stickstoffentwicklung bei Zusatz von Harnstoff nachgewiesen werden[760]). Aus Lösungen von Mangan- und Bleisalzen fällt eine alkalische Lösung von unterjodiger Säure MnO_2 und PbO_2, aus Cobaltlösungen CoO_2. Der Niederschlag mit $AgNO_3$-Lösung ist dunkelbraun und verschieden von AgO (Taylor[731])). Stärke (als Jodstärke) scheint eine Verschiebung des Hydrolysengleichgewichtes im Sinne eines teilweisen Rückganges der Hydrolyse zu bewirken[1394]). Nach van Leent[757]) tritt in der Hüblschen Jodlösung intermediär unterjodige Säure auf (vgl. auch Wijs[759])). Der Rückgang des Titers der Hüblschen Jodlösung beruht auf der Oxydation des Alkohols durch die unterjodige Säure. Auch bei anderen organischen Reaktionen, so bei Bildung von Jodphenol aus Phenol und wässeriger Jodlösung, dürfte als der wirksame Bestandteil unterjodige Säure zu betrachten sein (Bray[400])).

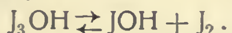
Trijodhydroxyd, J_3OH, ein Analogon zur Trijodwasserstoffsäure, wurde zuerst von Lenssen und Löwenthal[367]) erhalten durch Oxydation einer stark schwefelsauren Lösung von KJ mit $KMnO_4$ und Entfernung des Überschusses an letzterem und der Manganoxyde mittels Oxalsäure. Nach den damals gebräuchlichen Äquivalentgewichten gaben sie ihm die Formel J_3O; nach neuerer Schreibweise entspricht dies J_6O, d. i. gemäß der Gleichung



$$J_6O + H_2O = 2\,J_3OH$$

das Anhydrid des Trijodhydroxyds. Bei der Nachprüfung der erwähnten Versuche fanden Skrabal und Buchta[749]), daß diese Methode nur bei Gegenwart großer Konzentrationen von Manganosalz zum Ziele führt; es oxydiert nämlich $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung J' zum Teil zu HJO_3, während schwache Oxydationsmittel, wie die höheren Manganoxyde oder Manganosalz + Permanganat, langsam unter Bildung von J_3OH reagieren.

Die Lösungen der Verbindung sind klare, bräunliche Flüssigkeiten von safranähnlichem Geruch. Entsprechend der Doppelnatur der Verbindung, die Eigenschaften des freien Jods und des Jodhydroxyds in sich zu vereinigen, geben die Lösungen bei Zusatz von KJ oder von Reduktionsmitteln sowie bei Verminderung der OH'-Konzentration Jodausscheidung und Stärkereaktion. Dies wird verständlich, wenn man J_3OH als im Gleichgewichte mit JOH und J_2 stehend betrachtet:



$$J_3OH \rightleftarrows JOH + J_2\,.$$

Über die Größenanordnung der Gleichgewichtskonstante vgl. S. 519. Die Jodhydrolyse in wässeriger Lösung dürfte also teilweise auch zu Trijodhydroxyd führen. Durch Stärke werden J_3OH-Lösungen nicht gebläut; doch kann den Lösungen durch Ausschütteln, z. B. mit Chloroform, Jod entzogen werden. Zusatz von J' bewirkt nach



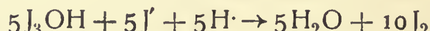
$$JOH + J' \rightleftarrows J_2 + OH'$$

Verbrauch von JOH und Störung des obigen Gleichgewichts, so daß die Stärkereaktion auftreten kann; Zusatz eines Reduktionsmittels, z. B. von Thiosulfat, wirkt durch Bildung von J' aus J_2 in gleichem Sinne. Auf diese Weise lassen sich vielleicht auch die interessanten Versuchsergebnisse Raschigs[745]) erklären, die dieser auf die Bildung einer „Nitrosojodstärke" zurückführte. Er fand nämlich, daß bei Zusatz einer wässerigen Lösung von H_2SO_4, KJ und Stärke zu verdünnter salpetriger Säure sofort Blaufärbung eintritt, dagegen ausbleibt, wenn man die Stärke etwas später zusetzt, aber durch Zusatz einer geringen Thiosulfatmenge wieder hervorgerufen werden kann. Vor-

her ist die Lösung braun. Die salpetrige Säure läßt sich dabei nach Skrabal[840]) auch durch andere Oxydationsmittel, wie Chlorwasser, Brom, Ozon, KJO_3, $KMnO_4$, ersetzen.

Die Anlagerung von J_2 an JOH wirkt auf dieses stabilisierend; im Gegensatz zu JOH, das rasch zerfällt, ist J_3OH in seinen Lösungen zeitlich relativ beständig (vgl. S. 529). Man könnte annehmen, daß in schwefelsauren Lösungen von J_3OH nicht dieses, sondern sein Sulfat $(J_3)_2SO_4$ enthalten sei. Dies ist aber unwahrscheinlich, da auch JOH mit H_2SO_4 kein (dem JCl analoges) Salz bildet, anderseits JCl kein Jod anlagert, d. h. eine Verbindung J_3Cl nicht existiert.

Auf Grund des angeführten chemischen Verhaltens läßt sich auch die Zusammensetzung dieses Stoffes ermitteln: Zusatz von KJ setzt gemäß der Gleichung

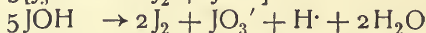


$$5J_3OH + 5J' + 5H^{\cdot} \rightarrow 5H_2O + 10J_2$$

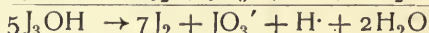
alles Jod in Freiheit, das zu dem nach Ausschütteln mit Chloroform



$$5[J_3OH \rightarrow J_2 + JOH]$$



$$5JOH \rightarrow 2J_2 + JO_3' + H^{\cdot} + 2H_2O$$



$$5J_3OH \rightarrow 7J_2 + JO_3' + H^{\cdot} + 2H_2O$$

in der wässerigen Lösung mit KJ titrierbaren Jodat-Jod im Verhältnisse 10:3 stehen muß; dies trifft in der Tat zu (Skrabal und Buchta[749])).

Zur Annahme der Existenz von J_3OH führen auch kinetische Untersuchungen (vgl. S. 527 und S. 529).

Jodbromid.

Jodbromid (Jodbrom, Bromjod), JBr, wurde von Balard[763]) zuerst dargestellt und von Lagermarck[764]) näher untersucht.

Darstellung durch direkte Synthese aus den Elementen. Nach Bornemann[769]) läßt man Brom im Überschuß bei 50° auf Jod einwirken, die Masse erwärmt sich, zerfließt und erstarrt teilweise nach dem Umschütteln. Das überschüssige Brom wird im trockenen Kohlensäurestrom abdestilliert oder durch Überleiten entfernt.

Der Schmelzpunkt liegt[767]) bei 40 bis 41°, nach Bornemann bei 36°, der Siedepunkt bei 116°. Die Dichte ist 4,416. Für die spezifische Wärme des Dampfes gibt Strecker[602]) folgende Werte:

$k = \frac{c_p}{c_v}$	c_p	c_v	t^0
1,325 bis 1,411	0,039	0,029	99,7 bis 214,5°

im Mittel: 1,33

Die Bildungswärme beträgt nach Berthelot[788])

$$J_{fest} + Br_{fl} = JBr_{fest} + 2500 \text{ cal.}$$

Die spezifische Leitfähigkeit von flüssigem JBr bei 40,6° beträgt $3{,}078 \cdot 10^{-4}$, von festem JBr bei 16,3° $6{,}51 \cdot 10^{-6}$ rezipr. Ohm. Die Elektrolyse von flüssigem JBr zwischen Silberelektroden gibt Br an der Anode, J an der Kathode (Bruner und Bekier[1463])).

Der Dampf des Jodbromids ist bei gewöhnlicher Temperatur in dünnen Schichten kupferrot[773]).

Festes Jodbromid ist eine dunkelbraun bis schwarz gefärbte, dem Jod ähnliche, kristallinische Masse von großer Härte und stechendem, Augen und

Schleimhäute angreifendem Geruche (Bornemann). Durch langsame Sublimation bei 50° läßt es sich in schönen, bis 2 cm langen, farnkrautähnlichen Kristallen erhalten.

Stabilität der Verbindung. Bei dem geringen Unterschiede der Elektroaffinität der beiden Halogene J und Br ist nach der Abeggschen Theorie für eine Verbindung beider nur eine geringe Beständigkeit, also beträchtliche Dissoziation und ein monovalentes Verhalten beider Elemente zu erwarten. Wie die phasentheoretische Untersuchung des Systems Jod-Brom lehrt, ist der Zusammenhalt zwischen Jod und Brom in der Tat nur schwach. Qualitativ kommt die Schwäche der zwischen Brom und Jod wirkenden Affinität,

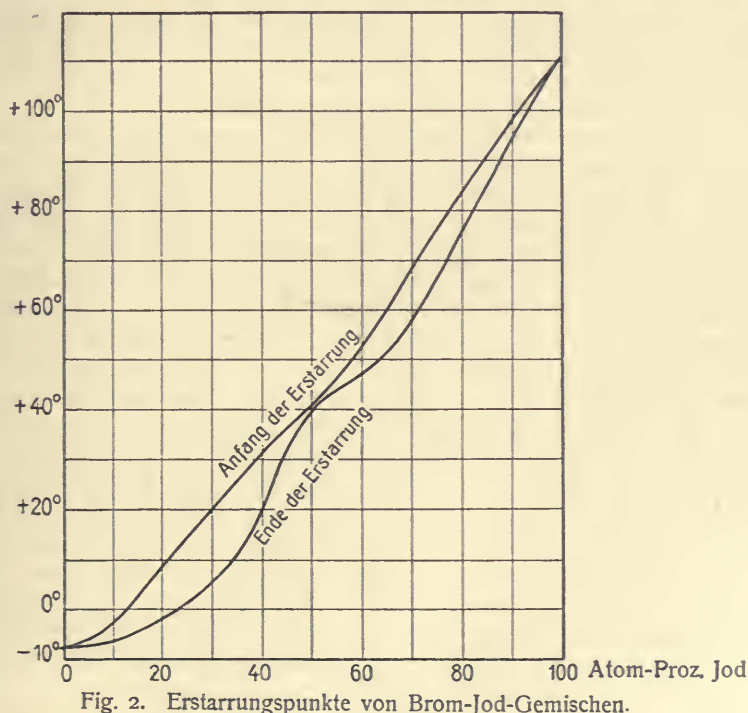


Fig. 2. Erstarrungspunkte von Brom-Jod-Gemischen.

wie man nach anderweitigen Erfahrungen schließen kann, schon darin zum Ausdruck, daß JBr mit seinen Komponenten weitgehende Ähnlichkeiten aufweist. So nimmt es hinsichtlich Schmelz- und Siedepunkt, Farbe, Dichte usw. eine Mittelstellung zwischen den beiden Komponenten ein, vor allem aber bildet es mit beiden lückenlose Reihen von Mischkristallen [766, 767].

Das Erstarrungsdiagramm (s. Fig. 2) der Mischungen von Jod und Brom zeigt, daß die Anfangs- und Endpunkte der Erstarrung außer bei reinem Jod und reinem Brom auch bei dem Verhältnis J : Br = 1 : 1 praktisch zusammenfallen, während bei allen dazwischenliegenden Verhältnissen ein Erstarrungsintervall wechselnder Größe zu verzeichnen ist. Dies läßt auf eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen zwischen J und JBr einerseits, JBr und Br andererseits schließen (Meerum Terwogt [767]).

Die Zahlenwerte der Erstarrungskurven sind in umstehender Tabelle angegeben.

Atom-Proz. J	Anfang der Erstarrung °C	Ende der Erstarrung °C	Atom-Proz. J	Anfang der Erstarrung °C	Ende der Erstarrung °C
0	— 7,3°	— 7,3°	50	+ 41°	+ 40°
2	— 6,9	— 7,2	52	42,8	42
5	— 6,1	— 6,7	53	43,5	42,5
10	— 2,8	— (6,2)	60	52	46,9
15	+ (2,5)	— (5)	70	69	?
25	13,8	?	80	83,7	?
40	31	+ 25 bis 27	90	99	94
45	35,2	31 bis 33	100	110,6	110,6

Wie Ruer[770]) betont hat, sollten die beiden Kurven in dem Punkte, der der einheitlichen Erstarrung der Verbindung JBr entspricht, eigentlich einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente aufweisen, was jedoch scheinbar nicht der Fall ist. Läßt man aber bei der Festlegung der Kurven Fehler bis zu 1° zu, so kann dieser Bedingung Genüge geleistet werden.

Die Existenz der Verbindung JBr ist durch den Verlauf des Erstarrungsdiagramms, wenn auch nicht gerade mit voller theoretischer Sicherheit erwiesen, so doch mindestens sehr wahrscheinlich gemacht. Ebenso wahrscheinlich ist es jedoch dann, daß JBr im festen wie im flüssigen Zustande nicht unerheblich in die Elemente dissoziiert ist. Man wird daher die erstarrte Schmelze von der Zusammensetzung J : Br = 1 : 1 als eine feste Lösung von Brom und Jod in Jodbrom aufzufassen haben, also als ein vollkommenes Analogon der flüssigen Schmelze. In diesem Sinne lassen sich auch die von Meerum Terwogt für flüssige und erstarrte Schmelzen aufgenommenen Kurven der spezifischen Volumina deuten. Diese verlaufen, als Funktionen des atomaren Mischungsverhältnisses gezeichnet, schwach konkav nach oben und, soweit die Versuche Schlüsse zulassen, ganz kontinuierlich, ohne Sprung beim Atomverhältnis 1 : 1. Danach scheint die Zusammensetzung JBr keine Grenze zwischen zwei verschiedenen Mischkristallreihen zu sein, wofür allerdings die kristallographische Bestätigung noch aussteht. Der Fall, daß eine Verbindung mit ihren Komponenten Mischkristallreihen gibt, die untereinander isomorph sind, wäre zwar der erste seiner Art, erscheint aber nicht befremdlich, wenn man annimmt, daß zu beiden Seiten der Zusammensetzung JBr die feste Phase ein homogenes Gleichgewicht der drei einander sehr nahestehenden Molekelarten J_2, JBr und Br_2 darstellt.

Die Instabilität der Verbindung JBr kommt auch in den Siede- und Dampfdruckkurven zum Ausdruck.

Siedepunkte und Dampfzusammensetzung von Jod-Brom-Gemischen nach Meerum Terwogt.

Atom-Proz. J in der Flüssigkeit	Barometerstand mm Hg	Siedepunkt	Atom-Proz. J im Dampf
0	771,2	+ 58,7°	0
5	—	61,2	—
20	759,3	72,7	2,08
47,17	756,3	104,3	8,25
52	750	126	27,06
55	772,6	134,8 bis 135	—
60	768,8	145,4	42,90
70	770,1	151	48,47
80	757,8	159,4	50,32
90	760,5	173 bis 174	65,21
100	771,7	187 bis 188	100

Die Dampfphase ist also, wie nach der größeren Flüchtigkeit des Broms zu erwarten, stets bedeutend reicher an dieser Komponente als die Schmelze. Eine geringe Annäherung der beiden Kurven findet nur bei der Zusammensetzung JBr statt; wäre die Verbindung nicht sehr stark dissoziiert, so müßten sich die Kurven berühren.

Die Beobachtung Bornemanns[769]), daß Jodbromid zwischen 90 und 100° nur unter Zersetzung destilliert, steht mit obigen Angaben im Einklang. Das Destillat enthält so viel Brom (etwa 80 Atom-Proz.), daß es bei Zimmertemperatur flüssig bleibt.

Dampfdruckmessungen bei 50,2 und 92,8° ergaben:

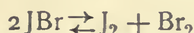
Dampfdrucke bei 50,2° C.

Zusammensetzung d. Lösung Atom-Proz. J	Dampfdruck mm Hg	Zusammensetzung d. Dampfes Atom-Proz. J
25	331	∾ 0
40	191,7	∾ 0
50	86,1	8,23
58	45,7	37,59
100	3,5	100

Dampfdrucke bei 92,8° C.

Zusammensetzung d. Lösung Atom-Proz. J	Dampfdruck mm Hg	Zusammensetzung d. Dampfes Atom-Proz. J
50	372,0	∾ 0
60	206,7	18,8
70	160,5	27,38
80	113,0	36,73
100	30,7	100

Nimmt man, einem Ansatze van Laars[771]) folgend, an, daß die Molekelarten J_2, Br_2 und JBr in der Schmelze Partialdrucke besitzen, die gleich ihrem Dampfdrucke im unvermischten Zustande mal ihrem Molenbruch in der Schmelze sind, und ferner, daß in der Schmelze ein Dissoziationsgleichgewicht



$$2\,JBr \rightleftarrows J_2 + Br_2$$

herrscht, für das das Massenwirkungsgesetz gilt, so kann man aus den obigen Dampfdruckmessungen die Konstante des Gleichgewichts

$$K = \frac{[J_2]\,[Br_2]}{[JBr]^2}$$

berechnen. Terwogt führte die Rechnung für die Messungen bei 50,2° durch und fand $K = {}^1/_{74}$, woraus für die Mischung JBr ein Dissoziationsgrad von $^1/_5$ folgen würde. Für die Gasphase berechnet sich — wiederum unter Benutzung der obigen Voraussetzungen — eine 7,5 mal so große Dissoziationskonstante. Diesen Berechnungen kommt aber, wie Terwogt selbst betont, nur orientierende Bedeutung zu.

Daß Jodbrom in Dampfform noch nicht ganz in seine Elemente zerfällt, dürfte auch aus optischen Befunden folgen. Sein Absorptionsspektrum ist zwar von derselben Art wie das des Jods oder Broms (sehr feine Linien im Rot, Gelb und Orange), jedoch abweichend von dem, das man erhält, wenn man Sonnenlicht durch hintereinander geschaltete Dampfschichten von Jod und Brom gehen läßt[773]).

Jodbromid in Lösung. Ruff und Hecht[1390]) konnten die Bildung von JBr aus Jod und Brom in CCl_4-Lösung nach einer optischen Methode

nicht mit Sicherheit nachweisen. Walden[287]) fand bei gleichzeitigem Auflösen von Jod und Brom in verschiedenen Lösungsmitteln Leitfähigkeiten der Lösungen, die bedeutend größer waren als die Summen der beiden Einzelleitfähigkeiten von Jod und Brom in denselben Lösungsmitteln.

Lösungsmittel: Flüssiges Schwefeldioxyd.

In 35,4 Litern	Λ	
1 g-At. J	∾ 0	t = 0⁰
1 g-At. Br	0,242	
1 g-At. J + 1 g-At. Br . .	3,88	

Mit zunehmender Verdünnung nimmt die Äquivalentleitfähigkeit der J-Br-Lösung zu:

v	10	16	100	1000 l/Mol	
Λ	3,21	3,57	22,47	49,54	t = 0⁰

Die Leitfähigkeitserhöhung ist jedenfalls auf Bildung einer verhältnismäßig gut leitenden Verbindung, vermutlich des Jodbromids, JBr, zurückzuführen. Es ist dies einer der Fälle, in denen die Existenz eines Jodkations in merklicher Konzentration so gut wie erwiesen sein dürfte.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit Arsentrichlorid als Lösungsmittel erhalten. Jod und Brom leiten, für sich gelöst, in diesem Lösungsmittel bei v = 100 und 0⁰ den Strom praktisch gar nicht. Dagegen J + Br:

v	200	300	400 l/Mol	
Λ	1,53	1,42	1,43	t = 0⁰

Lösungen mit Bromüberschuß (v bezieht sich auf die Jod-Konzentration):

	J + 2Br:		J + 4Br:		
v	40	50	40	60 l/Mol J	
Λ	0,341	0,387	0,385	0,458	t = — 5,5⁰

Das Gemisch J + 4Br leitet also besser als J + 2Br. Zur Erklärung braucht man nicht mit Walden die Bildung von JBr_3 anzunehmen; durch den Bromüberschuß wird die chemische Dissoziation des JBr zurückgedrängt, somit mehr JBr gebildet und folglich auch die Konzentration seiner Ionen erhöht. Ähnlich läßt sich die Beobachtung deuten, daß die Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur wächst.

Lösungen von Jod + Brom in Sulfurylchlorid zeigen dasselbe Verhalten.

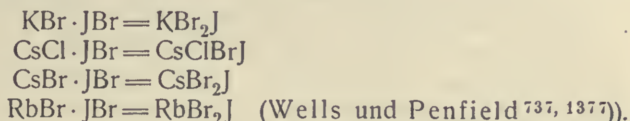
In Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther und Alkohol löst sich Jodbromid mit rotbrauner Farbe. Die ätherische Lösung leitet nach Solly[288]), nicht dagegen die in S_2Cl_2 und Schwefelkohlenstoff.

Wasser spaltet Jodbromid hydrolytisch unter Braunfärbung der Lösung durch gelöstes Jod und teilweiser Jodabscheidung; diese ist aber geringer als bei der Hydrolyse des Jodchlorids, der der Vorgang im übrigen ganz analog ist. Indigolösung wird durch die Verbindung entfärbt, Stärkekleister rotbraun gefärbt.

Die Existenz eines Hydrats der Verbindung, das durch Einleiten von Bromdampf in wässerige Jodsuspension bei — 2⁰ bis — 3⁰ oder beim Versetzen von Jodbrom mit wenig Wasser und Abkühlen unter 0⁰ entstehen soll (Löwig[768])), wird von Bornemann[769]) bestritten. Es soll braungelbe, spießige Kristalle, bisweilen aber bloß baumförmige kristallinische Massen bilden. Wahrscheinlich sind die beschriebenen Verbindungen Bromhydrate, die einem Überschuß des Jodbromids an Brom ihre Entstehung verdanken.

Verbindungen von Jodbromid mit anderen Stoffen. Nicht nur die freien Halogene, sondern auch ihre gegenseitigen Verbindungen sind befähigt, sich an Metallhaloide unter Bildung von Polyhaloiden zu addieren (vergl. S. 432). Solche entstehen durch Auflösung der Jodhaloide in konzentrierten Lösungen von Alkalihalogensalzen. In Rücksicht auf den schwach elektropositiven Charakter des Jods kann man diese Verbindungen auch als Doppelsalze auffassen.

Von Verbindungen des Jodkations leiten sich nur Trihalogenide her. Im besonderen vom Jodbromid:



$$KBr \cdot JBr = KBr_2J$$
$$CsCl \cdot JBr = CsClBrJ$$
$$CsBr \cdot JBr = CsBr_2J$$
$$RbBr \cdot JBr = RbBr_2J$$ (Wells und Penfield[737, 1377]).

Die Tatsache, daß $CsBr_2J$ beständiger ist als $CsBrJ_2$, beweist, daß die Beständigkeit dieser Stoffe nicht allein von der Flüchtigkeit des in ihnen enthaltenen Halogens abhängt und daß die gegenseitigen Affinitäten der Halogenatome einen spezifischen Einfluß ausüben.

Jodmonochlorid.

Jodmonochlorid, Chlorjod, JCl, wurde zuerst von Gay-Lussac[138]) und Davy[1243]) durch direkte Vereinigung von festem Jod mit Chlorgas dargestellt. Identisch damit ist die von Sementini[780]) durch Destillation von Jod mit Kaliumchlorat erhaltene „jodichte Säure" (Wöhler[781])).

JCl läßt sich als eine Verbindung des Jodkations mit Chloranion auffassen. Dies ergibt sich unter anderem aus den weiter unten angeführten Leitfähigkeitsversuchen von Walden[287]). Identisch hiermit ist die Annahme von Andrews[776]), daß das JCl als das salzsaure Salz der unterjodigen Säure zu betrachten sei; er folgert dies aus der Beständigkeit des JCl, im Gegensatz zu der großen Unbeständigkeit der unterjodigen Säure. Es ist nämlich hier, analog wie beim freien Jod, ein hydrolytisches Gleichgewicht anzunehmen:



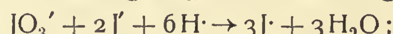
$$JCl + H_2O \rightleftarrows JOH + HCl,$$

wobei das Basenhydroxyd, die unterjodige Säure, einer raschen Umwandlung in Jodsäure usw. unterliegt. Ein großer Überschuß von Salzsäure drängt umgekehrt die Hydrolyse zurück. Diese Auffassung bietet nach Skrabal[748, 749]) die Erklärung dafür, daß die unterjodige Säure (richtiger gesagt: das positiv einwertige Jod) in stark salzsaurer Lösung am beständigsten ist.

Die Oxydation von Jod oder Jodion in stark salzsaurer Lösung durch kräftige Oxydationsmittel führt daher immer zu JCl und nicht weiter. In diesem Sinne wirken die Oxydationsmittel Jodsäure, Chlorsäure, Chlor, Hypochlorit, Permanganat und Manganisalze (Skrabal und Buchta[749])). Die intermediär gebildete unterjodige Säure wird dabei durch Salzsäure zu JCl gebunden und so der Reaktion entzogen. Insbesondere sind durch das Hydrolysengleichgewicht alle jene Erscheinungen zu deuten, die bei der Reaktion zwischen Jodion und Chlorwasser in salzsaurer Lösung (vergl. S. 545) vor sich gehen, eine Reaktion, die nach Fresenius[777]) zur quantitativen Trennung von Jodion und Bromion verwendet wird (vergl. S. 559). Setzt man zu einer Bromide und Jodide enthaltenden Lösung zunächst wenig Chlorwasser zu, so scheidet sich Jod aus, das sich beim Ausschütteln mit

nichtwässerigen Lösungsmitteln, z. B. Schwefelkohlenstoff, mit violetter Farbe löst; beim weiteren Zusatz von Chlorwasser wird Jod zu Jodchlorid oxydiert und in der nichtwässerigen Phase ist nun die braune Farbe des Broms zu erkennen. Der Vorgang hierbei ist folgender: Ist viel Salzsäure vorhanden, so ist das Chlorjod nur sehr wenig hydrolytisch gespalten, daher beständig, und löst sich mit hellgelber Farbe in der wässerigen Schicht. Bei geringer Salzsäurekonzentration zerfällt es jedoch hydrolytisch; die dabei entstehende unterjodige Säure zerfällt dann weiter in Jod und Jodsäure; ersteres wird dann neuerlich durch Chlor zu JCl oxydiert, welches wieder, wie angegeben, zerfällt, so daß schließlich sämtliches Jod in farblose Jodsäure übergeführt wird.

Umgekehrt tritt aber nach Bunsen[401]) schon in 1 n HCl quantitativ die inverse Reaktion, die Reduktion von Jodsäure durch Salzsäure zu JCl ein. Nach Skrabal und Buchta[749]) soll man die Jodsäurelösung mit dem gleichen Volum konzentrierter Salzsäure versetzen, um eine quantitative Reduktion zu JCl zu erzielen. Nach Ch. Roberts[779]) entsteht bei der Reduktion von Jodsäure durch Kaliumjodid in Gegenwart von freier Salzsäure nur JCl, solange das Verhältnis $KJ:HJO_3$ unter 2 bleibt, während bei Gegenwart von mehr Jodkalium auch freies Jod auftritt. Die von der Autorin gegebene Erklärung ist wenig durchsichtig. Sie wird dagegen sehr einfach, wenn man mit Skrabal[748]) als Primärvorgang der Jodatreduktion die Entstehung von unterjodiger Säure oder einwertigem Jodkation ins Auge faßt:



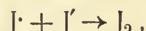
$$JO_3' + 2J' + 6H^{\cdot} \rightarrow 3J^{\cdot} + 3H_2O;$$

die Gegenwart der Salzsäure bedingt dann Überführung des Jodkations in JCl:



$$3J^{\cdot} + 3Cl' \rightarrow 3JCl;$$

ist aber noch J'-Anion in der Lösung zugegen, d. h. war das Verhältnis $J':JO_3'$ größer als 2, so reagiert Jodkation und Jodanion:



$$J^{\cdot} + J' \rightarrow J_2,$$

es tritt freies Jod auf. Roberts hat ferner beobachtet, daß ein Gemisch von HJO_3- und HCl-Lösung Jod entfärbt, und stellte die Reaktionsgleichung auf:



$$HJO_3 + 2J_2 + 5HCl \rightarrow 3H_2O + 5JCl.$$

Diese Reaktion ist ganz analog der vorerwähnten



$$HJO_3 + 2KJ + 5HCl \rightarrow 3H_2O + 3JCl + 2KCl$$

und wird sofort verständlich, wenn man Jod wie Kaliumjodid als binären Elektrolyten auffaßt:



$$KJ \rightleftarrows K^{\cdot} + J'; \quad J_2 \rightleftarrows J^{\cdot} + J'.$$

Eigenschaften. Festes JCl hat einen stechenden, an Chlor und Jod erinnernden Geruch (Gay-Lussac[138])), schmeckt äußerst scharf und zusammenziehend (Berzelius[790])), reizt Augen und Schleimhäute heftig und erregt, auf die Haut gebracht, schmerzhafte, lang anhaltende Geschwüre[785, 789]). Organische Farbstoffe färbt es intensiv braun.

Festes JCl kommt in zwei allotropen Modifikationen vor (Trapp[782])). Stortenbeker[793]) unterschied sie als α- und β-Modifikation und klärte ihre gegenseitigen Beziehungen durch eingehende Untersuchungen auf.

Die α-Modifikation entsteht bei schneller und starker Abkühlung der Schmelze[793]). Sie ist durch große Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet, gehört dem regulären System an und bildet lange, rubinrote, vollkommen durchsichtige Nadeln[782, 785]). Für die Dichte liegen folgende Angaben vor:

t^0	d_4^t	Beobachter
0^0	3,18223	Thorpe[188])
	(3,263)	Hannay[785])
16,5	(3,222)	Hannay
17,93	3,12988	Thorpe
18,2	(3,206)	Hannay

Die eingeklammerten Werte dürften weniger zuverlässig sein.

JCl_α schmilzt bei $27,2^0$ [793]), nach Oddo[784]) genauer bei $27,165^0$. Die älteren Angaben für den Schmelzpunkt[782, 785, 786]) sind ungenau.

Die β-Modifikation entsteht beim Erstarren des flüssigen, unterkühlten JCl durch langsames Abkühlen in einer Kältemischung bei -10^0 oder einfach in der Winterkälte. Sie ist braunrot; ihre Kristallform ähnelt den sechsseitigen rhombischen Tafeln des festen Jods. Schmelzpunkt: $13,9^0$ [793]), genauer $13,92^0$ [784]).

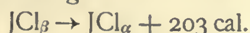
Die Schmelzpunkte beider Modifikationen des Jodchlorids werden erniedrigt, wenn überschüssiges Jod oder Chlor zugegen sind; die von Stortenbeker bestimmten Werte sowie die Erstarrungskurve aller J-Cl-Gemische sind weiter unten, bei JCl_3, wiedergegeben (S. 480). Aus den molaren Schmelzpunkterniedrigungen, die Jod in JCl_α zeigt, berechnen sich nach der van't Hoffschen Formel für die molare Schmelzwärme des JCl_α Werte zwischen 14,4 und 15,82 cal; mit abnehmender Jodkonzentration konvergieren sie nach dem kalorimetrisch gefundenen Wert 16,42 cal. Für JCl_β wurde in gleicher Weise die Schmelzwärme zu 15,44 bis 14,24 berechnet; der kalorimetrische Wert ist 14 cal[783]).

Gegenseitiges Verhältnis der beiden Modifikationen. Die Schmelzen der beiden Modifikationen sind, wie S. 468 erörtert wird, identisch; somit muß die höher schmelzende Form, d. i. die α-Form, die stabilere sein[791, 793]).

Der Übergang der labilen β-Form in die stabile erfolgt durch Temperaturerniedrigung unter -10^0, oder durch Temperaturerhöhung über 0^0. Durch Temperaturerniedrigung wird jedenfalls die Differenz der freien Energien der beiden Modifikationen und damit die Labilität der β-Form so stark vermehrt, daß die Umwandlung von selbst erfolgt; bei Temperaturerhöhung wird zwar wahrscheinlich die freie Energie der Umwandlung vermindert, dafür aber die Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges vergrößert, so daß auch auf diese Weise die Bildung der α-Form bewirkt werden kann. Impfen mit einem α-Kristall löst ebenfalls die Umwandlung aus. Gegenwart von freiem Jod macht die β-Kristalle stabiler, während sie in Gegenwart von JCl_3 nur sehr kurze Zeit erhalten werden können[786, 787, 793]).

Nach alledem scheinen die beiden Formen im Verhältnis der Monotropie zu stehen: ihr Umwandlungspunkt liegt höher als die Schmelzpunkte, es gibt keine Temperatur, bei der beide Formen stabil nebeneinander bestehen können.

Thermochemie des Jodchlorids. Die Umwandlung der β- in die α-Modifikation ist mit einer positiven Wärmetönung verknüpft. Stortenbeker[783]) fand auf direktem Wege



$$JCl_\beta \rightarrow JCl_\alpha + 203 \text{ cal.}$$

Tanatar[787]) gibt 273 cal an. Die Schmelzwärmen betragen[783]):

	JCl_α	JCl_β
für 1 g	— 16,42 cal	— 14 cal
für 1 Mol	— 2658 cal (— 2320 nach Tanatar)	— 2267 cal.

Die mittleren spezifischen Wärmen fand Stortenbeker für

	JCl_α	JCl_β	$JCl_{flüss.}$
zwischen	— 13,5° und + 15°	— 10° und 0°	15° und 77°
für 1 g	0,083	etwa 0,085	0,158
für 1 Mol	13,44	etwa 13,76	25,58

Die spezifischen Wärmen der beiden festen Modifikationen sind also nahezu identisch, mithin die Umwandlungswärme von der Temperatur fast unabhängig. Aus der Differenz der beiden Schmelzwärmen und den spezifischen Wärmen von festem und flüssigem Chlorjod ergibt sich die Umwandlungswärme zu 236 cal, also fast identisch mit dem direkt gefundenen Wert.

Die Bildungswärme des flüssigen Jodchlorids fand Thomsen[794]) bei der direkten Synthese zu



$$J_{fest} + Cl_{gas} \rightarrow JCl_{flüssig} + 5800 \text{ cal.}$$

Für die entsprechende Reaktion zu festem JCl (Modifikation?) gibt Berthelot[788]) die Werte 6600 und 6800 cal an; mit der Thomsenschen Zahl und den Werten von Stortenbeker für die Schmelzwärmen sind die Berthelotschen Zahlen schlecht vereinbar.

Flüssiges JCl. Die Schmelzen beider Modifikationen sind identisch; Tanatar hat gezeigt, daß die Dichte beider Schmelzen bei gleichen Temperaturen gleich ist und daß bei der Erstarrung beider Schmelzen zur α-Modifikation dieselbe Wärmemenge (2319 bezw. 2322 cal) frei wird (vgl. auch Schaum[1260])). Auch die Bestimmung der inneren Reibung gab dieses Resultat, indem α- und β-Schmelzen bei gleicher Temperatur gleiche Reibung hatten (K. Beck[189])).

Die Schmelze der α-Kristalle ist einzig und allein durch eine geringere Neigung zur Unterkühlung ausgezeichnet. Während nämlich flüssiges JCl, wie es durch Destillation erhalten wird, sich bis — 6° unterkühlen läßt und dauernd bei + 2 bis 3° gehalten werden kann, ohne fest zu werden, erstarrt geschmolzenes α-JCl, wenn die Temperatur auch nur einige Grad unter seinen Schmelzpunkt fällt (Hannay[785])). Durch längeres und höheres Erhitzen der α-Schmelze dürfte, wie man nach anderweitigen Erfahrungen in ähnlichen Fällen schließen kann, auch diese Besonderheit zu beseitigen sein.

Die Schmelze ist eine braunrote, ölige Flüssigkeit.

Wie das Diagramm S. 480 lehrt, sind geschmolzenes Jod und JCl unbegrenzt miteinander mischbar (vgl. auch [781])). Auch mit Brom mischt sich JCl in allen Verhältnissen (Hannay[785])).

Dichte des flüssigen JCl.

t^0	d_4^t		t^0	d_4^t		t^0	d_4^t	
+ 16°	3,2856	Tanatar[787])	48°	3,127	Hannay	90°	2,984	Hannay
30	3,180	Hannay[785])	60	3,084	"	95	2,964	"
32	3,176	"	72	3,032	"	98	2,958	"
34	3,2402	Tanatar	75	3,036	"	101,3	2,882	Thorpe[186])
45	3,132	Hannay	86	2,988	"			

Das spezifische Volumen läßt sich in seiner Abhängigkeit von der Temperatur nach Thorpe[188]) zwischen 0^0 und dem Siedepunkt darstellen durch die Interpolationsformel

$$V = 1 + 0{,}000915896\, t + 0{,}00000083296\, t^2 + 0{,}000000002750\, t^3.$$

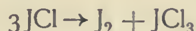
Die relative innere Reibung, bezogen auf diejenige von Benzol bei 5^0, ist nach K. Beck[189]) bei

15^0	$28{,}4^0$
7,029,	5,068.

Die Elektrolyse des geschmolzenen JCl gibt nach Faraday[795]) Jod an der Kathode und Chlor an der Anode (vgl. auch [1463])).

Über den Siedepunkt des geschmolzenen Chlorjods liegen voneinander abweichende Angaben vor. Die Werte liegen z. T.[188, 146, 335, 785]) bei 100 bis 102^0, während sich aus den von Stortenbeker[793]) für die Dampfdrucke angegebenen Werten etwa $94{,}7^0$ interpolieren läßt und Karsten[765]) $97{,}4^0$ findet. Die höheren Siedepunkte dürften an jodhaltigen JCl-Schmelzen beobachtet worden sein.

Diese Vermutung erscheint naheliegend, wenn man die Neigung des JCl zu der Reaktion



$$3\,JCl \rightarrow J_2 + JCl_3$$

berücksichtigt. Wie bereits Kane[789]), später Bornemann[769]) u. a. beobachtet haben, sublimiert beim Erwärmen von geschmolzenem Chlorjod JCl_3 fort, und die Schmelze enthält dann überschüssiges Jod. Die Spaltung des Dampfes und der Flüssigkeit in dieser Richtung ist zwar, wie im folgenden gezeigt werden wird, an sich nur klein, kann aber natürlich, wenn eines der Spaltungsprodukte, hier das flüchtigere JCl_3, aus dem Gleichgewicht entfernt wird, stärker zur Geltung kommen. Auch an festem JCl soll nach Hannay[785]) dieselbe Spaltung zu beobachten sein. Phasentheoretisch läßt sich dazu bemerken, daß eine solche Dissoziation des festen JCl im vollständigen heterogenen Gleichgewicht nur eines der Dissoziationsprodukte in fester Form liefern kann; festes JCl, festes Jod und festes JCl_3 könnten in Gegenwart der Dampfphase nur bei einer einzigen Temperatur miteinander im Gleichgewicht sein; dieser Punkt ist aber nicht realisierbar, weil die Verbindung bereits tiefer schmilzt.

Die Dissoziation des geschmolzenen JCl kann nur gering sein, denn der gesättigte Dampf enthält das flüchtigere Dissoziationsprodukt, Chlor oder JCl_3, nur in sehr geringem Überschuß. Stortenbeker[793]) fand im gesättigten Dampf bei

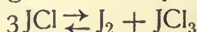
30^0	80^0
51,1	52,1 Atom-Proz. Chlor.

Auch beim Siedepunkte ist der Dissoziationsgrad noch klein, wie aus dem Siedediagramm der Chlor-Jod-Schmelzen von Karsten[765]) (Fig. 3 a. f. S.) zu ersehen ist. Sobald sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase nach der einen oder andern Seite etwas vom Verhältnis Cl : J = 1 : 1 entfernt, geht weit mehr Cl als J in die Dampfphase über. Nur bei der Zusammensetzung JCl nähert sich die Dampfkurve der Flüssigkeitskurve, d. h. beide Phasen zeigen annähernd gleiche Zusammensetzung. Das untere Ende der Siedekurven entspricht der Ausscheidung von JCl_3 aus der Schmelze.

JCl im Dampfzustande. Der theoretische Wert der Dampfdichte (bezogen auf $O_2 = 32$) ist $d = 162{,}38$. Hannay[785]) fand:

t^0	d
120^0	160,6
123	158,6
512	166,4.

Aus diesen Dichtewerten Schlüsse über den Dissoziationszustand des Gases zu ziehen, ist nicht möglich. Die Spaltung



$$3\,JCl \rightleftarrows J_2 + JCl_3$$

ist zwar mit einer Veränderung der Molekelzahl verknüpft und müßte daher an sich in den Dichtewerten zum Ausdruck kommen. Nach Stortenbeker

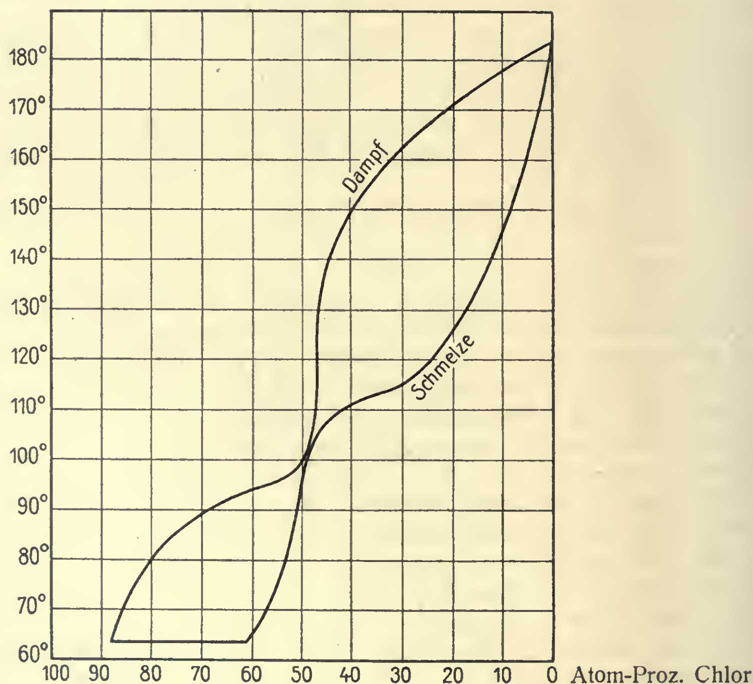
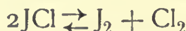


Fig. 3. Siedekurven von Chlor-Jod-Schmelzen bei 740 mm Druck.

und Karsten ist aber JCl_3 im Dampfzustande bei den obigen Temperaturen praktisch völlig in JCl und Cl_2 zerfallen; infolgedessen hat man für die gasförmige Phase nur mit einer Dissoziation nach



$$2\,JCl \rightleftarrows J_2 + Cl_2$$

zu rechnen. Diese verläuft ohne Änderung der Molekelzahl und beeinflußt die Dichte demnach nicht.

Es ist aber wahrscheinlich, daß die Spaltung des gasförmigen JCl in die Elemente bei mäßigen Temperaturen nur gering ist. Der Dampfdruck des JCl beträgt beim Schmelzpunkt, 27,2°, 39 mm [793]). Da der Dampfdruck des Jods bei dieser Temperatur nur Bruchteile eines mm erreicht, müßte JCl sofort festes Jod liefern, wenn ein nennenswerter Anteil seines Dampfes in J_2 und Cl_2 gespalten wäre. Festes Jod ist (s. d. Diagramm S. 480) neben festem JCl überhaupt erst bei tieferen Temperaturen, nämlich unterhalb des Kryopunktes der J_2—JCl-Schmelzen beständig. Für dieses Temperaturgebiet liegen

einige Messungen der Dampfspannung von JCl_α neben J_2 von Stortenbeker vor:

t	5^0	7,9^0 (eutekt. Punkt)
p	9	11 mm Hg.

Die Zusammensetzung der Dampfphase und die Dampfdrucke von JCl für sich bei den gleichen Temperaturen werden von Stortenbeker leider nicht angegeben, so daß man bestimmte Schlüsse auf den Dissoziationsgrad des JCl-Dampfes nicht ziehen kann.

Leopold[848]) hat darauf hingewiesen, daß bei JCl als fester dissoziierender Verbindung mit hinreichendem Unterschied in der Flüchtigkeit der beiden Komponenten eine höchste Temperatur existieren muß, bei der die über der Verbindung bestehenden Dämpfe, obwohl teilweise dissoziiert, dieselbe Zusammensetzung haben wie der Bodenkörper, ohne daß schon flüssige Phase zugegen wäre (Maximumsublimationspunkt); analog muß auch ein kleinster Eigendampfdruck existieren, bei dem, unter Fehlen der Gasphase, Schmelze und feste Phase gleich zusammengesetzt sind (Minimumschmelzpunkt). Auch alle zwischen diesen Punkten liegenden Gleichgewichtszustände der Dreiphasenkurve lassen sich verwirklichen (vgl. auch [1412])).

Auch die Farbe des Dampfes spricht dafür, daß JCl im Gaszustande beständig ist. JCl-Dampf ist braunrot; bei 40^0 und einem Druck von 30 mm (Schichtdicke 30 cm) zeigt er ein Absorptionsspektrum, das verschieden von dem des Chlors ist und sich von dem des Jods u. a. durch die Anwesenheit von den feinen Linien im Grün übergelagerten Banden unterscheidet. Das Spektrum ähnelt dem des JBr (Gernez[796]), siehe auch [797])).

Spezifische Wärme des Dampfes nach Strecker[602]) zwischen 100 und 200^0:

$k = c_p/c_v$	c_p	c_v	Dichte
1,317	0,0512	0,0389	5,608 (Luft = 1).

Bildung und Darstellung. Durch Vereinigung der Elemente stellte zuerst Gay-Lussac[138]) Chlorjod dar. Selbst bei — 90^0 wirkt noch flüssiges Cl auf einen Überschuß von J unter Bildung von JCl ein. Völlig trockenes Jod absorbiert Chlorgas sehr stark unter schneller Steigerung der Temperatur bis 100^0 und gleichzeitiger Bildung von JCl_3, das die weitere Einwirkung des Chlors auf das Jod verhindert. Bornemann[769]) empfiehlt die Einleitung in einer tubulierten Retorte vorzunehmen und das Einleitungsrohr die Oberfläche des Jods berühren zu lassen. Die Einwirkung muß unterbrochen werden, sobald Jodtrichloridkristalle auftreten. Letzteres wird von dem gebildeten JCl durch Sublimation getrennt und dieses in ein zugeschmolzenes Glasrohr überdestilliert. Zur gründlicheren Reinigung empfiehlt Schützenberger[786]) eine zweimalige Rektifikation zwischen 100 und 102^0. Hannay[785]) nimmt diese bei Gegenwart von Jod vor, das das gebildete JCl_3 zerstört. Trapp[782]) empfiehlt, einen raschen Chlorstrom durch Jod zu leiten, das in einer Vorlage erhitzt wird. Die Darstellungsweise nach Sérullas[792]), Einleiten von Chlor in alkoholische Jodlösung, dürfte wegen der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol nicht zu empfehlen sein. Bunsen[778]) stellte JCl sehr rein, aber wohl mit sehr geringer Ausbeute, durch Kochen von Jod mit Chlorwasser und Ausschütteln der Lösung mit Äther dar; beim Verdunsten des letzteren bleibt reines JCl zurück. (Vergl. auch Sodini[809]), Bornemann.)

Auch durch Erhitzen von Jod mit Kaliumchlorat wird JCl erhalten

(Sementini[780]); am besten ist das Verhältnis $KClO_3$ zu Jod = 4 : 1 (Schützenberger[786]). Die Reaktion führt primär nach

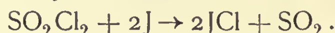


$$2\,KClO_3 + J_2 \rightarrow 2\,KJO_3 + Cl_2$$

zu freiem Chlor, das mit überschüssigem Jod dann JCl gibt (Thorpe und Perry[811]). Die Masse muß gut verrieben sein und die Retorte einen Abzug für sich möglicherweise entwickelnden Sauerstoff besitzen. Das erhaltene JCl bleibt flüssig, erstarrt aber bei Verwendung eines Überschusses von Chlorat (Wöhler[781]); nach letzterem Autor ist der Rückstand blaß zitronengelb, also kein reines Kaliumjodat[805]).

Auch die Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Jodpentoxyd führt unter Wärmeentwicklung zu JCl.

Von Bildungsweisen, die nicht zur Darstellung von JCl geeignet sind, sei die Einwirkung von SO_2Cl_2 auf jodierte aromatische Kohlenwasserstoffe (Töhl[762a]) oder auf Jod (Ruff[1264]) genannt; nach Ruff wirkt Jod, in SO_2Cl_2 gelöst, auf dieses zunächst nicht ein; auf Zusatz von $AlCl_3$ zur tiefvioletten Lösung schlägt aber die violette Farbe der Lösung in braun um, und bei genügendem Überschuß an Jod vollzieht sich die Reaktion:



$$SO_2Cl_2 + 2\,J \rightarrow 2\,JCl + SO_2\,.$$

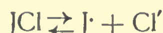
Jodstickstoff löst sich in Salzsäure ohne Gasentwicklung und gibt eine Flüssigkeit, die neben HCl JCl enthält (Bunsen[401]).

Chemisches Verhalten. Gegenüber den Elementen Sn, Sb, Bi, Hg, Al, K, Se, Te, P verhält sich geschmolzenes JCl ähnlich wie freies Chlor. Aluminium zeigt im Anfang eine Reaktionshemmung, Magnesium fast keine Wärmeentwicklung, ebenso Natrium. Silicium wird nicht angegriffen[785]). H_2S und SO_2 wirken reduzierend unter Jodausscheidung, NH_3 bildet NH_4Cl und Jodstickstoffammoniak[808]). Metalloxyde werden unter Bildung von Chloriden bei gleichzeitiger geringer Jodausscheidung und Sauerstoffentwicklung zerlegt[789]). JCl fällt aus wässeriger $HgCl_2$-Lösung HgJ_2, während JCl_3 ($= JCl + Cl_2$) gelöst bleibt. $SnCl_2$ fällt J, das durch mehr $SnCl_2$ in SnJ_2 übergeht[789]). Wirkt JCl im Überschuß auf essigsaures Natron, so entsteht CH_3Cl und J[456]).

Mit Schwefelkohlenstoff reagiert JCl unter Bildung von SCl_2 und CCl_4. Beide Modifikationen des JCl absorbieren trockenes Äthylengas und liefern $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_4J_2$ und eine geringe Menge eines festen Stoffes mit einem Schmelzpunkte von 71°, der C_2H_4ClJ oder C_2H_2ClJ sein dürfte (Tanatar[787]); vergl. auch Geuther[1261]); über die Einwirkung von Halogenalkylen, Geuther[1261]), Simpson[1262]).

Stärke wird durch JCl nicht blau gefärbt[808]), organische Farbstoffe, wie Lackmus, werden ebenso wie von Jodsäure zuerst gerötet, dann gebleicht[780]).

JCl in Lösung. Wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, ist JCl in Wasser nur in stark salzsaurer Lösung beständig und gibt dann eine blaßgelbe Lösung. Daß in wässeriger Lösung eine elektrolytische Dissoziation nach



$$JCl \rightleftarrows J^{\cdot} + Cl'$$

stattfindet, geht unzweifelhaft aus den schönen Untersuchungen von Sullivan[741]) hervor. Die Elektrolyse salzsaurer Lösungen von JCl oder des Doppelsalzes RbCl · JCl lieferte an der Anode Chlor, an der Kathode Jod.

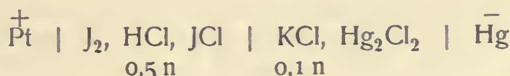
Von besonderem Interesse sind Messungen des Jodpotentials in JCl-haltigen Lösungen; aus ihnen ergibt sich, daß die elektrische Bildung und Entladung

von Jodkationen in reversibler Weise erfolgt, daß man also das Potential des Vorganges



$$J_2 \rightleftarrows 2\,J^{\cdot}$$

elektrometrisch messen kann (Sullivan). JCl wurde entweder selbst oder in Form von RbCl·JCl in $^1/_2$ n HCl gelöst und Ketten von folgendem Typus gemessen:



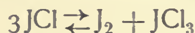
$$\overset{+}{Pt} \mid \underset{0{,}5\,n}{J_2,\ HCl,\ JCl} \mid \underset{0{,}1\,n}{KCl,\ Hg_2Cl_2} \mid \overset{-}{Hg}$$

Die Ergebnisse waren:

Lösung	Titer*)	JCl Millimol/l	EMK Volt
RbCl · JCl	50,05	25,025	0,637
JCl	51,78	25,89	0,635
RbCl + JCl	51,50	25,75	0,639
RbCl · JCl	5,01	2,505	0,576
JCl	5,18	2,59	0,578

Die Potentiale blieben mehrere Stunden lang konstant und zeigen mit hinreichender Annäherung die von der Nernstschen Formel geforderte Änderung mit der Konzentration des Elektrolyten. Bei Verdünnung auf $^1/_{10}$ wird das Jodpotential um rund 60 Millivolt unedler, das potentialbestimmende Ion ist also positiv und einwertig. Ob man JCl für sich oder als RbCl·JCl oder neben RbCl in die Lösung bringt, scheint gleichgültig zu sein. Offenbar ist das Komplexsalz in der Lösung zerfallen und JCl zum weitaus größten Teile durch HCl in JCl·HCl übergeführt. Nur der kleine Bruchteil von freiem JCl wirkt durch Lieferung von Jodkation potentialbestimmend. Da aber die Salzsäure in allen Fällen in gleicher Menge und in großem Überschuß zugegen war, kommt ihr Einfluß nicht zur Geltung.

Das chemische Verhalten des JCl in wässeriger Lösung ist einerseits durch seine elektrolytische Dissoziation und die dadurch bedingten Hydrolysenreaktionen, andererseits durch die chemische Dissoziation nach



$$3\,JCl \rightleftarrows J_2 + JCl_3$$

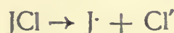
gegeben.

Mit J′ erfolgt Umsetzung zu freiem Jod nach der Gleichung



$$JCl + J' \rightarrow J_2 + Cl',$$

als deren Teilvorgänge



$$JCl \rightarrow J^{\cdot} + Cl'$$

und

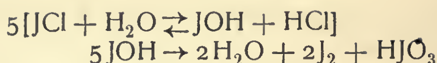


$$J^{\cdot} + J' \rightarrow J_2$$

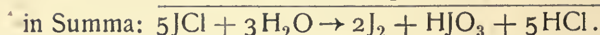
betrachtet werden können. Über die Verwendung dieser Reaktion zur Analyse von JCl vgl. [551]).

Beim Auflösen in Wasser liefert JCl hydrolytisch unterjodige Säure, die dann sehr rasch in Jod und Jodsäure zerfällt:

*) Unter „Titer" gibt Sullivan die Anzahl ccm $^1/_{100}$ n Thiosulfat an, die der durch KJ in 10 ccm der Lösung frei gemachten Jodmenge entspricht; die Konzentrationswerte der folgenden Spalte sind von uns daraus berechnet.



$$5[JCl + H_2O \rightleftarrows JOH + HCl]$$
$$5JOH \rightarrow 2H_2O + 2J_2 + HJO_3$$



$$\text{in Summa: } 5JCl + 3H_2O \rightarrow 2J_2 + HJO_3 + 5HCl.$$

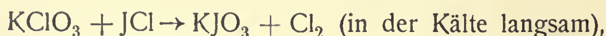
Diese Gleichung ist schon von Gay-Lussac[138]) aufgestellt worden.

In stark salzsaurer Lösung wird die hydrolytische Dissoziation des JCl somit zurückgedrängt werden, zumal dann noch Komplexbildung zu JCl · HCl stattfindet. Es tritt dann eine Zersetzung des JCl überhaupt nicht ein, und die Lösung kann sogar erhitzt werden, ohne daß sie sich zersetzt[749]). Die Beobachtung von Bornemann[769]), daß Zusatz von Salzsäure zu einer wässerigen JCl-Lösung ausgeschiedenes Jod wieder in Lösung bringt, ist also sehr einfach zu erklären; ebenso auch die Angabe Liebigs[803]), daß JCl-Lösungen zumindest im Anfang die Eigenschaften der unterjodigen Säure zukommen.

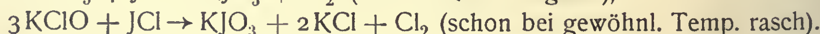
Mit steigender Verdünnung des gelösten Stoffes nimmt seine Hydrolyse zu. So erklärt sich die von Soubeiran[804]) angeführte Tatsache, daß eine Suspension von Jod in 1 Teil Wasser durch Einleiten von Chlor nur bis zur Gelbfärbung gebracht wird, während erst bei einem Verhältnis 1:24 Entfärbung eintritt. Daß die Hydrolyse bei verhältnismäßig großen Konzentrationen keine vollständige ist, zeigen Leitfähigkeitsmessungen von Sullivan[741]). Die für vollständige Hydrolyse berechneten Leitfähigkeitswerte sind viel größer als die beobachteten:

Lit/Mol JCl	Spez. Leitf. beobachtet	Spez. Leitf. berechnet
10,6	0,0320	0,040
21,2	0,0177	0,0203.

Durch JCl werden die Oxysäuren des Chlors in Form ihrer Salze in wässeriger Lösung unter Entwicklung von freiem Chlor zersetzt, wobei sich Sauerstoffverbindungen des Jods bilden:



$KClO_3 + JCl \rightarrow KJO_3 + Cl_2$ (in der Kälte langsam),



$3KClO + JCl \rightarrow KJO_3 + 2KCl + Cl_2$ (schon bei gewöhnl. Temp. rasch).

Jod verdrängt also, sei es als Element oder als JCl angewandt, das Chlor aus seinen Sauerstoffverbindungen.

Wie freies Jod ist JCl auch in einer Reihe nichtwässeriger anorganischer und organischer Lösungsmittel löslich.

Die Leitfähigkeit von JCl in verschiedenen anorganischen Lösungsmitteln (Walden[287])) zeigt, daß JCl in ihnen deutlich elektrolytisch dissoziiert ist; vgl. die Tabelle a. f. S. Von den zur Erklärung dieser Leitfähigkeit analog wie beim freien Jod heranziehbaren Hypothesen (vergl. S. 370) ist wohl nur die eine, daß Dissoziation im Sinne: $JCl \rightleftarrows J^{\cdot} + Cl'$ stattfindet, zutreffend.

JCl verhält sich also in einigen Fällen wie ein normaler Elektrolyt, indem die Leitfähigkeit mit der Verdünnung zunimmt; der Temperaturkoeffizient ist jedoch negativ (wohl infolge Rückganges der Ionisation mit steigender Temperatur). Die ätherische Lösung leitet nach Solly[288]) gut und scheidet an der Kathode Jod und an der Anode Chlor aus.

In $POCl_3$ löst sich JCl monomolekular [1397]).

Von organischen Lösungsmitteln ist die Eisessig- und Bromoformlösung untersucht, in denen sich JCl nach kryoskopischen Messungen gleichfalls monomolekular löst[783, 1397]); in Bromoform gibt JCl_β allerdings etwas

Leitfähigkeit von JCl in Lösung.

Lösungsmittel	Farbe d. Lösung	t°	v	Δ	Anmerkung
Flüssiges SO_2	rot	0°	10,1	0,723	nach 15 min.
„	„	0	10,1	0,328	„ 30 min.
„	„	0	19,72	0,462	
„	„	0	19,72	0,421	nach 1^h
„	„	0	10	0,706	
„	„	0	100	0,813	
„	„	0	1000	4,37	
$AsCl_3$	rotbraun	0	62	3,585	
„	„	+25	15,5	2,21	Die Leitfähigkeit bleibt trotz fortschreitender Verdünnung nahezu konstant
„	„	25	31	2,29	
„	„	25	62	2,39	
SO_2Cl_2		0	15	1,09	
„		25	7,5	0,75	
„		25	15	0,64	

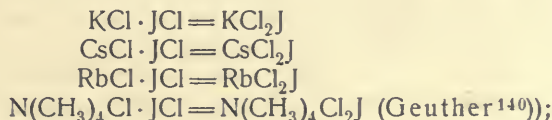
höhere Werte. In Tetrachlorkohlenstoff löst sich JCl mit roter Farbe und bewirkt nach Oddo und Serra[335]) eine Siedepunktserniedrigung:

g JCl in 100 g CCl_4	Δ
1,1645	—0,116°
7,2759	—0,678°.

Diese Siedepunktserniedrigung beruht wohl darauf, daß JCl beim Siedepunkte des Lösungsmittels (76°) bereits selbst einen recht erheblichen Dampfdruck besitzt; auch der Zerfall in J_2 und JCl_3 muß den Siedepunkt herabsetzen.

JCl hat, wie die freien Halogene, die Fähigkeit, durch seine Anlagerung an die ungesättigte Äthylenbindung diese abzusättigen, eine Eigenschaft, die bei der Bestimmung der „Jodzahl" der ungesättigten Fettsäuren analytische Verwendung findet. Die hierzu gebräuchlichen Jodlösungen (von Hübl, Wijs, Waller) enthalten daher immer JCl. Dieses bildet sich z. B. bei der Hüblschen Jodlösung, die neben J noch KJ, $HgCl_2$ und Alkohol enthält, nach der Gleichung $HgCl_2 + 2 J_2 \rightleftarrows HgJ_2 + 2 JCl$ (Ingle[807])). Wijs[759]) ververwendet JCl in Eisessiglösung zur Bestimmung der Jodzahl.

Verbindungen des JCl mit andern Stoffen. Wie bei JBr (S. 465), ist auch hier eine Reihe von Polyhaloiden bekannt (Wells und Penfield[737, 1377])), z. B.:



$$KCl \cdot JCl = KCl_2J$$
$$CsCl \cdot JCl = CsCl_2J$$
$$RbCl \cdot JCl = RbCl_2J$$
$$N(CH_3)_4Cl \cdot JCl = N(CH_3)_4Cl_2J$$ (Geuther[140]));

ferner sind von den entsprechenden Polyhaloiden der tertiären Basen die des Pyridins, Chinolins, des Naphtho- und Anthrachinolins und deren Homologen[513]), sowie des Diphenyljodoniums[1212]) bekannt.

Den erwähnten Verbindungen liegt die von Schützenberger[810]) entdeckte Säure JCl · HCl mit dem Anion JCl_2' zugrunde. Sie entsteht beim Auflösen von JCl in Salzsäure und tritt daher auch bei dessen Hydrolyse auf (vergl. v. S.); die Beständigkeit des JCl scheint durch diese Komplexbildung vergrößert zu werden (Skrabal und Buchta[749])). Die Farbe der Lösung ist rötlichbraun. Die Gefrierpunktserniedrigung von $^1/_2$ n HCl bei Zusatz von JCl ist erklärlicherweise viel kleiner (Sullivan[741])), als wenn sich JCl unverbunden lösen würde:

Liter $^1/_2$ n HCl auf 1 Mol JCl	Gefrierpunktserniedrigung beob.	ber. für unverbundenes JCl
2,1	0,235°	0,886°
3	0,072	0,620
6	0,017	0,310
10,4	0,098	0,179

Eine Anlagerung von Jod an JCl im Sinne der Bildung von J_3Cl findet in salzsaurer Lösung nicht statt[749].

Jodcyanid.

Jodcyanid, Jodcyan, JCN, wurde von Wöhler[817] und Sérullas[818] fast gleichzeitig entdeckt. Es kam früher in dem aus Varek gewonnenen Jodkalium und Jod (vergl. S. 345) als Verunreinigung vor[814, 815, 816].

Jodcyan läßt sich durch direkte Vereinigung von Jod und Cyangas nicht erhalten[818], bildet sich aber bei der Einwirkung von Cyangas auf Jodpentoxyd. Liebig[830] erhielt JCN durch Einwirkung von Jod auf konzentrierte KCN-Lösung (2 J : 1 KCN) in Form der unten angeführten Doppelverbindung in wässeriger Lösung, die an Äther JCN abgibt. Im allgemeinen wird es durch Erhitzen von Cyaniden mit Jod dargestellt. Wöhler benutzte hierzu AgCN (nach Berzelius die beste Methode), Sérullas $Hg(CN)_2$, entsprechend der Gleichung:

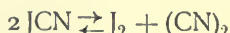


$$Hg(CN)_2 + 2J_2 \rightarrow HgJ_2 + 2JCN.$$

Nach Wackenroder[819] erhitzt man die gut getrockneten Ausgangsstoffe in einem zugeschmolzenen, rechtwinklig gebogenen Glasrohr auf 135°; das Jodcyan sublimiert in den kalten Schenkel, den man dann abschmilzt. Beim Öffnen des Rohres tritt oft eine kleine Explosion ein.. Am besten empfiehlt sich nach Seubert und Pollard[820], das Verhältnis $Hg(CN)_2$ zu Jod = 1 : 1 oder 1 : 2 zu nehmen, die Reaktion im Sonnenlicht und bei gewöhnlicher Temperatur langsam einzuleiten und dann erst nach 2 bis 3 Tagen durch Erwärmen im Wasserbade zu unterstützen. Man kann dann mit einem offenen, bloß mit einem Chlorcalciumrohre versehenen Gefäße arbeiten. Linnemann[821] vollzieht die Umwandlung in ätherischer Lösung und reinigt das so erhaltene JCN durch Umkristallisieren.

Eigenschaften. JCN bildet eine weiße, baumwollähnliche, aus verfilzten Kristallnadeln bestehende Masse, die sehr leicht sublimierbar ist und deren die Augen lebhaft zu Tränen reizender Dampf einen sehr stechenden Geruch hat, der den des Jods und des Cyans in sich vereinigt. Es besitzt einen ausgesprochen metallischen Nachgeschmack. Die federartigen Kristalle werden auch aus einer Lösung in 80 proz. Alkohol, aus einer Lösung in Äther oder absolutem Alkohol dagegen kleine vierseitige Tafeln erhalten. Schmelzpunkt 146,5° (Erstarrungspunkt 152,5°?).

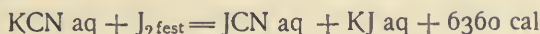
Die Dampfdichte entspricht zwischen 183° und 250° vollkommen der theoretischen, 153; wie das Auftreten von Joddämpfen lehrt, tritt zwar Dissoziation nach



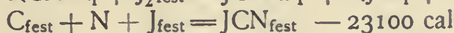
$$2JCN \rightleftarrows J_2 + (CN)_2$$

ein, doch ist diese ersichtlicherweise ohne Einfluß auf die Dampfdichte[820].

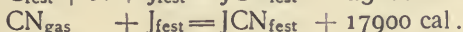
Für die Bildungswärme macht Berthelot in zwei Mitteilungen[822, 823]) folgende Angaben:



$$KCN\,aq + J_{2\,fest} = JCN\,aq + KJ\,aq + 6360\ cal$$



$$C_{fest} + N + J_{fest} = JCN_{fest} \quad -23100\ cal$$



$$CN_{gas} \quad + J_{fest} = JCN_{fest} \quad + 17900\ cal.$$

Ältere Angaben Berthelots s. [824]); die Zahlen in [825]) sind jedenfalls durch ein Versehen entstellt.

Im trockenen Zustande wird die Verbindung von Quecksilber unter Bildung von Cyangas und HgJ_2 zerlegt. Auf Kohle erhitzt, entwickelt sie Joddämpfe. In trockenem Chlorgas läßt sich JCN unzersetzt sublimieren.

Physiologische Wirkung. JCN ist, wie nach seinen hydrolytischen Spaltprodukten zu erwarten, nach Kobert[826]) ein starkes Blutgift (vgl. [828])). Wasserstoffperoxyd ist kein Gegengift, da mit ihm ein Oxamid entsteht. Bei einer Verdünnung von 1:5000 hemmt JCN noch die Gärung.

Jodcyan in Lösung. JCN ist in Wasser, Alkohol und Äther ohne Färbung löslich; die Lösung besitzt den Geruch und den Geschmack des Jodcyans. In $POCl_3$ gelöst, zeigt JCN, wie kryoskopisch ermittelt wurde, das normale Molekulargewicht (150 bis 156,4)[1397]). Die molare Lösungswärme in Wasser bei 20° wurde zu —2780 cal bestimmt.

Die wässerige Lösung zeigt weder saure noch basische Reaktion und gibt keinen Niederschlag mit Silbernitrat; das Halogen ist hier also nicht wie beim Chlorcyan als Anion enthalten. Daß im JCN Jod der positive Bestandteil ist, geht aus seiner hydrolytischen Zersetzung mit Alkalien nicht sehr deutlich hervor. Es entsteht zwar Kaliumjodat und Cyankalium, doch wird ersteres von letzterem reduziert, so daß schließlich nur Jodkalium nachweisbar ist (Liebig[830])). Charakteristischer sind die Umsetzungen mit Jodwasserstoff und Jodiden. Die Reaktion



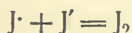
$$JCN + HJ \rightleftarrows J_2 + HCN$$

führt zu einem Gleichgewicht (E. v. Meyer[829])). Bei Überschuß von Blausäure kann man Jodlösungen entfärben, umgekehrt gibt JCN mit HJ freies Jod. Ähnlich wie HJ reagieren nach Kastle und Clark[831]) verdünnte KJ-Lösungen oder in Wasser suspendiertes HgJ_2; auch Äthyljodid reagiert mit JCN bei 150° zu freiem Jod. 0,1 n-KJ-Lösung gibt, mit JCN versetzt, noch so viel Jod, daß es durch die Stärkereaktion nachgewiesen werden kann, 0,01 n-Lösung aber nur noch bei Gegenwart einer Spur Säure. Die Säureempfindlichkeit dieser Reaktion ist so groß, daß sie zum Nachweis freier Säuren und hydrolytischer Spaltungen dienen kann[831]).

Eine einfache Deutung dieser Reaktionen wird man nur geben können, wenn man annimmt, daß JCN, ähnlich wie JCl, spurenweise ionisiert ist nach

$$JCN \rightleftarrows J^{\cdot} + CN'.$$

Das Dissoziationsgleichgewicht wird durch $H^{\cdot}$-Ion, das mit CN' undissoziierte Blausäure liefert, nach rechts verschoben und somit die Bildung von freiem Jod nach



$$J^{\cdot} + J' = J_2$$

erleichtert.

Die Konstante des Gleichgewichtes



$$JCN + H^{\cdot} + J' \rightleftarrows J_2 + HCN$$

ermittelte Kovach[1471]) durch Analyse des Reaktionsgemisches (unter Berücksichtigung der Polyjodidbildung) zu

$$K = \frac{[J_2] \cdot [HCN]}{[JCN] \cdot [J'] \cdot [H^\cdot]} = \text{etwa } 1{,}4 \text{ bei } 25^0.$$

Nimmt man die Dissoziationskonstante der Blausäure $[H^\cdot] \cdot [CN']/[HCN]$ zu $1{,}3 \cdot 10^{-9}$ an, so folgt für die Gleichgewichtskonstante in neutraler Lösung



$$JCN + J' \rightleftarrows J_2 + CN'$$

der Wert:

$$K' = \frac{[J_2] \cdot [CN']}{[JCN] \cdot [J']} = \text{etwa } 2 \cdot 10^{-9},$$

also — im Gegensatz zu dem Verhalten in saurer Lösung — weit überwiegend zugunsten der linken Seite der Gleichung, entsprechend der Tatsache, daß Jodausscheidung in neutraler Lösung nur bei erheblicher Konzentration an J' eintritt. Der ebenfalls von Kovach unternommene Versuch der elektrometrischen Bestimmung dieser Gleichgewichte führte zu keinen neuen Ergebnissen, da in der sauren Gleichgewichtslösung die Platinelektrode naturgemäß das den vorhandenen J'- und J_2-Konzentrationen entsprechende Jodpotential annahm, in neutraler (JCN, KJ und KCN enthaltender) Lösung aber durch hydrolytische Alkalibildung aus KCN störende Nebenreaktionen eintraten. Aus der obigen Gleichgewichtskonstante und dem Jodpotential:



$$J_2 \rightarrow 2J' + 2\oplus \qquad {}_0\varepsilon_h = +0{,}63$$

berechnet sich das Normalpotential des Vorganges



$$JCN \rightarrow J' + CN' + 2\oplus$$

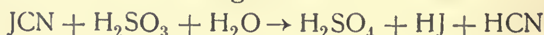
zu ${}_0\varepsilon_h = +0{,}63 + 0{,}029 \log 2 \cdot 10^{-9} = +0{,}38$ Volt.

Die Tendenz des Jodcyans zur Bildung von Jodanionen neben Cyanionen ist also wesentlich kleiner als die Ionenbildungstendenz von Jod, ein Hinweis darauf, daß JCN nicht sowohl als ein „gemischtes Halogen" als vielmehr als ein Cyanid des positiven Jods aufzufassen ist.

Daß Jod im Jodcyan die positive Rolle übernimmt, ist in Übereinstimmung mit dem etwas elektronegativeren Charakter des Cyanions, das sich nach seiner Elektroaffinität zwischen J' und Br' einzuordnen scheint.

Gegen Reduktionsmittel in Lösung zeigt die Verbindung ähnliches Verhalten wie die Jodsäure, so gegen $SnCl_2$, H_2S (welch letzterer S, HCN und HJ bildet); Zink und Schwefelsäure, arsenige Säure scheiden Jod aus, ebenso organische Reduktionsmittel, wie Gallussäure, Phenylhydrazin usw. Das ausgeschiedene Jod wird natürlich bei Überschuß des Reduktionsmittels weiter reduziert.

Die Reduktion durch schweflige Säure verläuft nach



$$JCN + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HJ + HCN$$

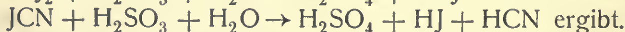
(E. v. Meyer[829]); die entstehende Jodwasserstoffsäure reagiert dann auch[833]) nach



$$JCN + HJ \rightarrow J_2 + HCN, \text{ was mit}$$



$$J_2 + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HJ \text{ wiederum in Summa}$$

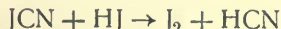


$$JCN + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HJ + HCN \text{ ergibt.}$$

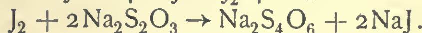
Zur Jodausscheidung kann es somit nur kommen, wenn das Verhältnis $JCN : H_2SO_3 > 1$ ist.

Mit Thiosulfat gibt JCN in genügend saurer Lösung die Reaktion[833]):

$$JCN + 2Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaCl + HJ + HCN$$ und die Folgereaktionen

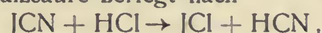


$$JCN + HJ \rightarrow J_2 + HCN$$



$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Oxydationsmitteln gegenüber ist JCN ebenso beständig wie Jodsäure; es wird von Salpetersäure einfach gelöst, von Chlorkalk usw. nicht angegriffen[829]). Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt langsame Jodausscheidung[835]). Hinreichend konzentrierte Salzsäure zerlegt nach

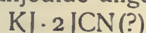


$$JCN + HCl \rightarrow JCl + HCN,$$

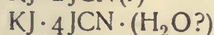
wobei das JCl unter Jodabscheidung zersetzt wird[829]). Ferrosulfat und Salzsäure geben mit der wässerigen Lösung einen schön grünen Niederschlag. Es bläut nach älteren Angaben die Stärke nicht; vergl. dagegen [428, 473]). Über den Nachweis durch Thiosulfat vgl. [1166]).

JCN ist ein starkes Katalysatorgift; es wirkt auf die Platinkatalyse von H_2O_2 sowie auf Blutkatalase schon in sehr geringen Konzentrationen deutlich hemmend (Bredig und Senter[1395])).

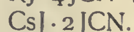
Doppelverbindungen des JCN. Vollkommen analog den Polyhalogeniden sind einige Jodcyanverbindungen, in denen JCN ähnlich wie JCl an Alkalijodide angelagert ist[830, 837, 838]):



$KJ \cdot 2\,JCN$ (?)



$KJ \cdot 4\,JCN \cdot (H_2O?)$



$CsJ \cdot 2\,JCN$.

Ammoniakate[839]). JCN absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniakgas und verflüssigt sich hierbei langsam, wobei es eine gelbrote Farbe annimmt, die jedoch nur von der Einwirkung des Luftsauerstoffs herzurühren scheint. Die so erhaltene Verbindung(?) hat die Zusammensetzung

$JCN \cdot 3\,NH_3$ und einen Siedepunkt von 50°. Sie stößt NH_3-Dämpfe aus und verwandelt sich in die NH_3-ärmere Verbindung

$JCN \cdot NH_3$, kristallinische Blättchen, die beim Schmelzen unter Zersetzung durch Luftsauerstoff NH_3, H_2O und freies J abgeben.

Jodstickstoffverbindungen. Wie S. 457 angegeben, liefern auch die verschiedenen Jodstickstoffverbindungen bei der Hydrolyse unterjodige Säure, so daß in ihnen das Jod als der positive Bestandteil zu betrachten ist. Dasselbe gilt von Jodazid N_3J, in dem das Jod den Wasserstoff der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H ersetzt. Die betreffenden Verbindungen sind im Kapitel „Stickstoff" dieses Handbuchs behandelt.

Eine Verbindung J_2CN_2, Cyanamidogen genannt, soll sich bei der Elektrolyse einer Lösung, die Calciumcyanamid und Jod enthält, bilden[1396]). Nimmt man die angegebene Entstehungsgleichung



$$2\,JCN + CaCN_2 \rightarrow J_2CN_2 + Ca(CN)_2$$

als richtig an, so wäre die Verbindung als Jodcyanamid zu bezeichnen. Sie findet in der Goldlaugerei Verwendung.

Dreiwertiges Jod.

Jodtrichlorid.

Jodtrichlorid, JCl_3 (Soubeiran[804]); vgl. auch[868, 772, 792])), läßt sich entweder als Chlorid des dreiwertigen Jods $J^{III}Cl_3$ oder als Chloradditionsprodukt von Jodmonochlorid auffassen: $J^{I}Cl \cdot Cl_2$. Jede von beiden Formeln trägt gewissen Eigenschaften der Verbindung Rechnung (vgl. auch [844, 937])).

Jodtrichlorid wurde neben Jodchlorid von Gay-Lussac[138]) durch direkte Vereinigung der Elemente dargestellt. Es bildet sich auch bei der Einwirkung von flüssigem Chlor auf Jod (selbst bei —35° und —90°[783, 1263])) und auf Jodide (z. B. Bleijodid[845])).

Eigenschaften. JCl_3 kristallisiert in zitronenfarbigen Nadeln mit orangegelbem Stich[842]), die sich mit der Zeit zu durchsichtigen rhombischen Tafeln umbilden[782]). Der Geschmack ist scharf sauer und zusammenziehend[789]). Das spezifische Gewicht ist $d_{15^0} = 3{,}1107$[842a]). JCl_3 schmilzt unter seinem eigenen Dampfdruck (16 Atm.) im geschlossenen Gefäß bei 101^0 und bildet dann eine rotbraune Flüssigkeit, die zu Kristallen derselben Farbe erstarrt. Diese liefern beim Sublimieren ein orangegelbes Sublimat; JCl_3 scheint also dimorph zu sein (Stortenbeker[793])). Die Kristalle sind an der Luft zerfließlich. Die Verbindung ist sehr flüchtig, sogar bei —12^0 in einer Kohlendioxyd- oder

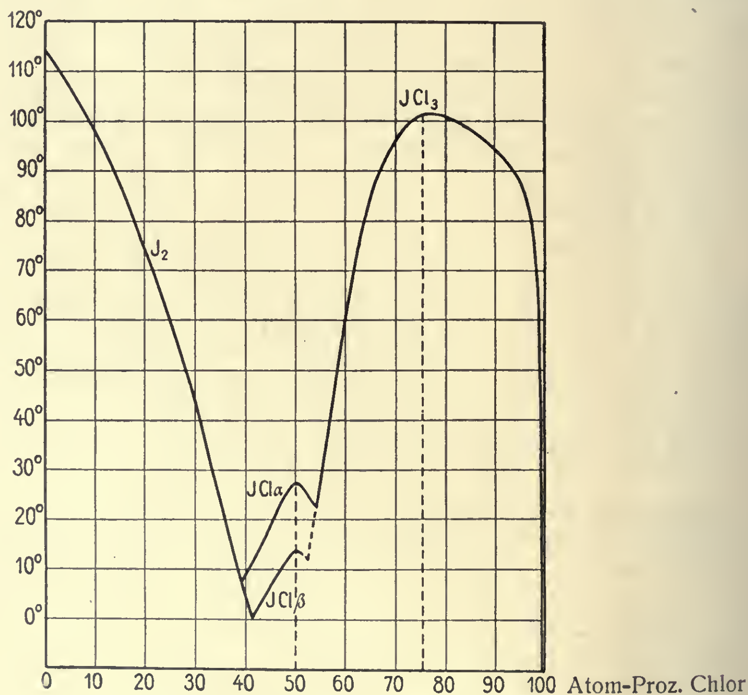
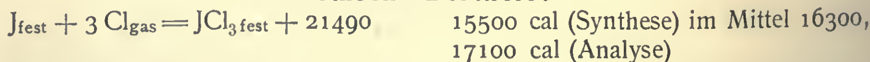


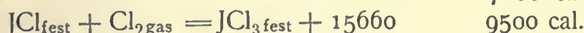
Fig. 4. Erstarrungspunkte von Jod-Chlor-Schmelzen.

Sauerstoffatmosphäre[842]). Die Dämpfe besitzen einen äußerst heftigen, die Augen zu Tränen reizenden, an Chlor erinnernden Geruch[742]).

Die Bildungswärme des JCl_3 aus den Elementen ist von Thomsen[794]) und — wohl weniger zuverlässig — von Berthelot[788]) bestimmt worden.



	Thomsen	Berthelot
$J_{fest} + 3\,Cl_{gas} = JCl_{3\,fest} + 21490$		15500 cal (Synthese) im Mittel 16300, 17100 cal (Analyse)



$JCl_{fest} + Cl_{2\,gas} = JCl_{3\,fest} + 15660$		9500 cal.

Im Dampfzustande ist JCl_3 nach Dampfdichtemessungen von Melikoff[847]), auch bei Überschuß von Chlor, praktisch vollständig in JCl und Cl_2 dissoziiert; das gleiche Resultat folgert Stortenbeker aus seinen Dampfdruckmessungen und Karsten aus der Siedepunktskurve der J-Cl-Gemische (Fig. 3, S. 470). Der Dampf zeigt aber ein von dem seiner Komponenten verschiedenes Absorptionsbandenspektrum[1351]).

Jodtrichlorid und Jod sind im Schmelzfluß vollkommen miteinander mischbar. Über die beim Abkühlen aus den Schmelzgemischen auskristallisierenden Stoffe und die Erstarrungstemperaturen gibt das vorstehende, nach Stortenbeker[793]) aufgestellte Diagramm (Fig. 4) einen Überblick.

Längs der Kurve, die vom Schmelzpunkt des Jods ausgeht, scheidet sich beim Abkühlen reines Jod ab.

Jodabscheidung.

Temp. der beginnenden Erstarrung	Cl : J in der Schmelze	Dampfdruck mm Hg
114,3° (Smp.)	**0**	**91**
70	0,28	—
40	0,45	43
30	0.49	25
20	0,54	15
7,9 (Eut.)	**0,66**	**11**

Bei der Temperatur 7,9° und der Zusammensetzung $JCl_{0,66}$ der Schmelze ist diese nicht nur an Jod, sondern auch an festem JCl_α gesättigt (Eutektikum JCl_α, J_2). Die Schmelzkurve steigt dann mit wachsendem Cl-Gehalt zum Schmelzpunkte des reinen JCl_α empor, um dann zum Eutektikum JCl_α, JCl_3 wieder herabzusinken.

JCl-Abscheidung.

Temp. der beginnenden Erstarrung	Cl : J in der Schmelze	Dampfdruck mm Hg	Cl : J im Gasraum
7,9° (Eut.)	**0,66**	**11**	0,92
10	0,69	12	—
15	0,76	16	0,93
20	0,84	22	—
27,2 (Smp.)	**1,00**	**39**	**1,04**
25	1,11	41,5	1,45
22,7 (Eut.)	**1,19**	**42**	**1,75**

Bei 22,7° ist die Schmelze $JCl_{1,19}$ an JCl_α und festem JCl_3 gesättigt. In diesem eutektischen Punkte setzt die Schmelzkurve von JCl_3 an.

JCl_3-Abscheidung.

Temp. der beginnenden Erstarrung	Cl : J in der Schmelze	Dampfdruck mm Hg	Cl : J im Gasraum
22,7° (Eut.)	**1,19**	**42**	1,75
30	1,26	72	2,36
40	1,37	147	4,20
60	1,55	571	7,00
73,6	1,66	—	8,7
85,3	—	3549	—
89	2,02	—	—
95,4	—	8137	—
96	2,43	—	—
101 (Smp.)	**3,00**	**16** Atm.	—

JCl_3 vermag seinerseits Cl_2 zu lösen. Die Erstarrungskurve der JCl_3-Cl_2-Gemische verläuft kontinuierlich vom Schmelzpunkt des JCl_3 bis zu dem des reinen Cl_2 (—102°).

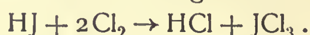
Ganz analog der Schmelzkurve für JCl_α, nur bei niederen Temperaturen, verläuft die Kurve für die Abscheidung der instabilen Modifikation JCl_β.

Wie phasentheoretisch leicht zu ersehen, ist längs der sämtlichen Erstarrungskurven Druck und Zusammensetzung der zugehörigen Gasphase eindeutig festgelegt. Soweit Bestimmungen für letztere Größen vorliegen, sind sie in die obigen Tabellen eingefügt. Vom Verhältnis Cl : J = 1 : 1 in der Schmelze angefangen, nimmt mit steigendem Chlorgehalt das Atomverhältnis Cl : J im Gasraum äußerst rasch zu. Der bei 73,6° erstarrenden Schmelze $JCl_{1,66}$ entspricht im Gasraum bereits das Verhältnis J : Cl = 1 : 8,7. JCl_3 selbst erfordert daher, um bis zu seinem Schmelzpunkt (101°) erhalten zu bleiben, einen noch weit größeren Chlorüberschuß im Gasraum, wie er nur bei hohem Druck zu erreichen ist. Im allgemeinen wird, wenn dieser Bedingung nicht genügt ist, der Stoff schon vorher dissoziieren und bereits bei niedrigerer Temperatur JCl-haltige Schmelzen liefern. Infolgedessen finden sich in der älteren Literatur Angaben über den Schmelzpunkt des JCl_3, die bis zu dem des JCl herunterreichen (s. z. B. [846, 842]); vgl. auch [848]).

Die Siedepunktskurve von J-Cl-Gemischen s. S. 470.

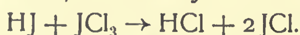
Bildung und Darstellung. JCl_3 kann aus JCl durch Sättigen mit Cl_2 gewonnen werden[138, 792, 842]) und stellt somit bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck das Endprodukt der Einwirkung von Cl-Gas auf Jod, sei es in festem Zustande oder wässeriger Lösung, dar[804]); auch bei —90° wirkt flüssiges Chlor im Überschuß auf Jod unter Bildung von JCl_3 ein[1263]). Für die Synthese aus Chlor und Jod sind verschiedene Ausführungsformen angegeben worden[138, 846, 852]), u. a. in Tetrachlorkohlenstofflösung[849]). Sonstige Bildungsweisen, auch für die wässerige Lösung, s. [769, 789, 804, 809, 812, 852, 1264, 1265, 1266, 1267]).

Ganz reines JCl_3 wird nach Christomanos[842]) durch Einwirkung von Chlor auf HJ dargestellt, die sich nach folgender Gleichung vollziehen dürfte:



$$HJ + 2Cl_2 \rightarrow HCl + JCl_3 .$$

Hierzu wird vollkommen trockenes Jodwasserstoffgas in einen tiefen, mit trockenem Chlorgas gefüllten Zylinder eingeleitet. Beim Zusammentreffen beider Gase tritt ein weißer, dichter Chlorwasserstoffnebel auf, in dem goldgelbe Flitterchen in strahliger Anordnung schweben. Mit luftfreiem Chlor tritt zumeist Feuererscheinung ein. Das Einleiten des Jodwasserstoffs darf nicht zu weit getrieben werden, da sonst JCl entsteht nach

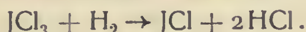


$$HJ + JCl_3 \rightarrow HCl + 2JCl.$$

JCl_3 bildet so gewonnen in größeren Mengen harte, gelbe Kristalle, die sich von der Gefäßwand nur schwer herunterlösen lassen; am besten erwärmt man den betreffenden Teil und setzt das Einleiten von Chlor fort, wodurch sie dann von selbst hinunterfallen.

Chemisches Verhalten. Analog dem Hydrolysenvorgang (s. f. S.) gibt JCl_3 mit Ag_2O J_2O_5 und AgCl; mit Silber allein entsteht AgCl und AgJ[792]). Auf Metalloxyde wirkt die Verbindung unter Sauerstoffentwicklung ein. Mit HgO bildet es im geschlossenen Rohr $HgCl_2$ und HgJ_2, wobei sich ein Überdruck zeigt, der von Chlor und Sauerstoff, vielleicht auch von Cl_2O herrührt[846]). Mit P gibt JCl_3 unter Feuererscheinung freies J und eine in der Hitze in PCl_3 und J zerfallende Verbindung[1266]), wahrscheinlich PCl_3J_2. Wiewohl JCl_3 von Cl_2O zu J_2O_5 oxydiert wird[849]), stellt es im übrigen naturgemäß ein kräftiges Oxydationsmittel dar. Wasserstoff bleibt aber bei

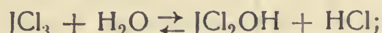
gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung; erst beim Erwärmen erfolgt die Reaktion:



$$JCl_3 + H_2 \rightarrow JCl + 2HCl.$$

Bei noch höherer Temperatur tritt vollkommene Reduktion zu HJ und HCl ein. Konzentrierte H_2SO_4 löst trockenes JCl_3 mit gelber Farbe[842]).

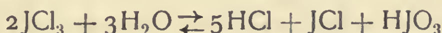
Jodtrichlorid in Lösung. JCl_3 ist in Wasser löslich, aber weniger als JCl; die Lösung ist sattgelb, stark sauer und riecht schwach. Die Verbindung ist hydrolytisch gespalten, teilweise vielleicht auch nach der Gleichung



$$JCl_3 + H_2O \rightleftarrows JCl_2OH + HCl;$$

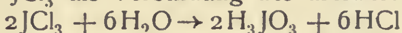
für das Bestehen von JCl_2OH in wässeriger Lösung sprechen nach Skrabal und Buchta[748, 749]) gewisse Beobachtungen von Wolowski[841]) bei der Oxydation von Jodion in schwefelsaurer Lösung mit Chlorwasser.

Nach Schützenberger[810]) verläuft die Hydrolyse des JCl_3 vorwiegend nach der Reaktion:



$$2JCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows 5HCl + JCl + HJO_3$$

(vergl. auch[803, 718])); die Hydrolyse ist bereits vollständig, wenn man 10 bis 20 Mol H_2O auf 1 Mol JCl_3 anwendet. Zur Erklärung der Reaktion kann man z. B. annehmen, daß JCl_3 als Verbindung des dreiwertigen Jods primär nach



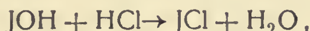
$$2JCl_3 + 6H_2O \rightarrow 2H_3JO_3 + 6HCl$$

zerfällt; die unbeständige jodige Säure muß sofort in eine höhere und eine niedere Oxydationsstufe zerfallen:



$$2H_3JO_3 \rightarrow JOH + HJO_3 + 2H_2O.$$

Schließlich folgt



$$JOH + HCl \rightarrow JCl + H_2O,$$

so daß sich im ganzen die obige Reaktion abspielt. Zu dem gleichen Ergebnis kommt man, wenn man JCl_3 als $JCl \cdot Cl_2$ auffaßt. Abscheidung von freiem Jod tritt also unter den genannten Bedingungen nicht ein.

Beim Zusatz hinreichender Mengen Alkali wird natürlich alles JCl in Jodid und Jodat übergeführt; bei Gegenwart ungenügenden Alkalis tritt, wie vorherzusehen, Jodabscheidung ein:



$$5JCl_3 + 18KOH \rightarrow 3KJO_3 + J_2 + 15KCl + 9H_2O$$ [850]).

Doch treten in alkalischer Lösung noch Nebenreaktionen, Bildung von Hypochlorit und Chlorat[842]) ein; dies ist auf die Tendenz des Trichlorids zur Abspaltung von freiem Chlor zurückzuführen.

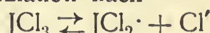
Bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali bildet sich auch Perjodat, wie Philipp[798]) beim Behandeln der wässerigen Lösung mit Ag_2O nachwies. Dies ist wahrscheinlich als Wirkung des freien Chlors (auf Jodat) zu erklären.

Infolge dieser hydrolytischen Spaltung ist JCl_3, ähnlich wie JCl, in wässeriger Lösung nur bei Zurückdrängung der Hydrolyse, also bei Gegenwart von viel Salzsäure, beständig. Hierbei dürfte auch eine Anlagerung von HCl stattfinden, ein Vorgang, der analog der Bildung von Pentahalogeniden ist; hierdurch wird JCl_3 wahrscheinlich stabilisiert und bleibt unzersetzt.

Aus der wässerigen Lösung von JCl_3 scheidet sich beim Versetzen mit Schwefelsäure ein zunächst weißer, käsiger, später gelb werdender Niederschlag aus[769, 792, 804, 842]), der vielleicht mit dem Chrétienschen Sulfat des dreiwertigen Jods identisch ist[749]) (vgl. S. 487); er löst sich beim Erwärmen des Gemisches und scheidet sich beim Erkalten wieder aus; bei Zusatz von HNO_3 zum Niederschlag soll Jod ausgeschieden und Chlor entwickelt werden.

Auch in wässeriger Lösung ein kräftiges Oxydationsmittel, oxydiert JCl_3 Ferrosulfat, H_2S[383]), SO_2 usw.; von konzentrierter schwefliger Säure wird es mit gelber Farbe unter stürmischer Reaktion gelöst. Eine Lösung von JCl_3 löst sehr viel Jod unter JCl-Bildung. Wird eine JCl_3-Lösung lange dem Licht ausgesetzt, so färbt sie sich (Gay-Lussac[138])).

Auch in einer Reihe nichtwässeriger anorganischer und organischer Lösungsmittel ist JCl_3 löslich. Die kryoskopischen Versuche von Oddo[739]) mit Phosphoroxychloridlösungen ergaben bei Konzentrationen zwischen etwa 3 und 6 g auf 100 g Lösungsmittel Molekulargewichte, die zwischen dem normalen und dem halben lagen. Da die Löslichkeit des Chlors im Phosphoroxychlorid sehr gering ist, kann man in diesem Falle zur Erklärung die Spaltung in $JCl + Cl_2$ nicht heranziehen; dagegen erscheint es denkbar, elektrolytische Dissoziation nach



$$JCl_3 \rightleftarrows JCl_2^{\cdot} + Cl'$$

anzunehmen. Nach den Leitfähigkeitsversuchen Waldens[287]) verhält sich JCl_3 in nichtwässerigen Lösungen wie ein Elektrolyt, dessen Dissoziation mit steigender Verdünnung zunimmt.

Lösungsmittel	Farbe	t^0	v	Λ
Flüssiges SO_2	gelblich	0^0	100	0,674
			1000	2,29
$AsCl_3$	bläulichgelb	25	83,5	0,0860
			314,0	0,29
			400,0	0,34
		— 14	83,5	0,258
			175	0,430
			314	0,528
SO_2Cl_2	hellgelb	25	72	0,632
			136	0,245
		0	72	1,53
			136	1,50
		— 13	72	1,86
			136	1,98

Der Temperaturkoeffizient ist also in allen Fällen negativ.

Der eigenartige Gang des Leitvermögens mit der Verdünnung bei der Lösung in SO_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen läßt schließen, daß in diesen Lösungen dem elektrolytischen Dissoziationsvorgang noch ein chemischer Vorgang übergelagert ist.

In Benzol löst sich JCl_3 mit dunkelorangeroter Farbe[842]), desgleichen in Alkohol, Äther usw. Oddo und Serra[335]) fanden in Tetrachlorkohlenstoff Siedepunktserniedrigung, die sich durch die beträchtliche Flüchtigkeit des JCl_3 beim Siedepunkte des Tetrachlorkohlenstoffs erklärt. In Eisessiglösung[783]) nähert sich das Molekulargewicht nach Gefrierpunktsmessungen bei steigender Verdünnung dem Wert 120, d. i. ungefähr $^1/_2$ JCl_3. Wahrscheinlich spaltet sich die Verbindung mit zunehmender Verdünnung mehr und mehr in JCl und Cl_2 auf (vielleicht aber auch elektrolytisch).

Von JCl_3 leitet sich, analog wie vom JCl die Trihalogenide, eine Reihe von Additionsprodukten ab, die als Derivate des Tetrachlorojodwasserstoffs $JCl_3 \cdot HCl = JCl_4H$ oder dessen Ions $\left[\begin{matrix} & Cl & \\ Cl & J & Cl \\ & Cl & \end{matrix}\right]'$ zu betrachten sind (Werner[502])). Die Existenz der Säure selbst ist sehr wahrscheinlich, besonders wegen der Stabilität des JCl_3 in stark salzsaurer Lösung.

Die Salze selbst zeigen gutes Kristallisationsvermögen, sind aber wenig beständig und zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator im Laufe eines Tages vollständig, indem sich JCl_3 (und H_2O) verflüchtigt und nur das Metallchlorid hinterbleibt; rascher noch zerfallen sie beim Erhitzen.

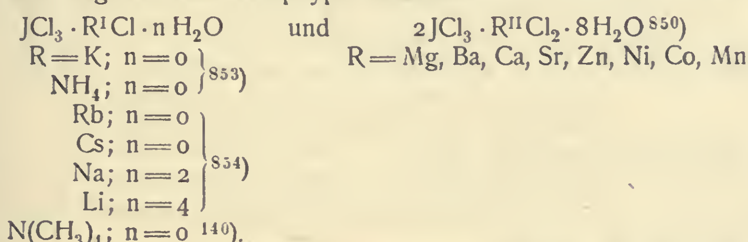
Sie entstehen nach Filhol[853]) und Wells und Wheeler[854]) durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung des betreffenden Jodids, oder die mit Jod versetzte wässerige Lösung des Chlorids, worauf sich die Salze als gelbe Kristallmassen abscheiden. Weinland und Schlegelmilch[850]) benutzen die Einwirkung starker Salzsäure auf die Jodate nach



$$KJO_3 + 6HCl \rightarrow JCl_3 \cdot KCl + 3H_2O + Cl_2,$$

die auch bei jenen Metallen zum Ziele führt, die schwerlösliche Jodate bilden.

Es sind folgende zwei Haupttypen bekannt:



$JCl_3 \cdot R^{I}Cl \cdot n\,H_2O$ und $2JCl_3 \cdot R^{II}Cl_2 \cdot 8H_2O$[850])

R = K; n = 0 } [853])
NH_4; n = 0 }
Rb; n = 0 }
Cs; n = 0 }
Na; n = 2 } [854])
Li; n = 4 }
$N(CH_3)_4$; n = 0 [140]).

R = Mg, Ba, Ca, Sr, Zn, Ni, Co, Mn

Auch ternäre organische Basen geben nach Oddo[739]) diese Verbindungen, ferner auch Diphenyljodonium[1212]) und vielleicht auch Hydrazinchlorhydrat; die Verbindung mit letzterem soll ein unbeständiger, gelber Niederschlag sein.

Als Polyhalogenide lassen sich auch die folgenden Verbindungen auffassen:

$JCl_3 \cdot 2SCl_2$ (?) wird nach Weber[855]) erhalten durch Zersetzung von Schwefelkohlenstoff mit Trichlorid bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Einleiten von Chlor in eine gesättigte Jod-Schwefelkohlenstofflösung in großen, prismatischen, gut ausgebildeten Kristallen von der Farbe des Kaliumbichromats; identisch damit dürfte die von Jaillard[856]) durch Überleiten von Chlor über ein Gemenge von Schwefel und Jod erhaltene Verbindung sein. Ruff und Thiel[857]) gelang es nicht, diese Verbindung zu gewinnen, dagegen erhielten sie $2JCl_3 \cdot SCl_4$ beim Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von JCl_3 in Chlorschwefel in goldgelben, bei Erwärmung sofort zersetzbaren Kristallen.

Anwendung des Jodtrichlorids: JCl_3 ist ein stark desinfizierendes Mittel, das noch in Verdünnungen von $1/_{1000}$ bis $1/_{1500}$ große Wirksamkeit gegen Bakterien entfaltet und selbst widerstandsfähige Sporen tötet[858, 859, 860]).

Oxyde und Salze des dreiwertigen Jods.

Das Oxyd des dreiwertigen Jods, Jodtrioxyd, J_2O_3, ist nicht als solches bekannt. Wohl aber existiert, abgesehen von seinen Schwefelsäureverbindungen (s. w. u.), eine Reihe von Jodoxyden, die sich als Jodate des dreiwertigen positiven Jods auffassen lassen.

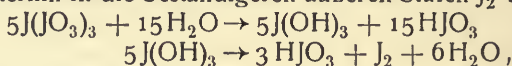
Neutrales Jodijodat, $J_4O_9 = J(JO_3)_3$, wurde durch Einleiten von Ozon in eine Jod-Chloroformlösung unter Kühlung als amorphes, gelblichweißes Pulver erhalten (Fichter und Rohner[861]), vgl. auch [862])). An feuchter Luft zieht es Wasser begierig unter Jodabgabe an und zerfließt zu einem schwarzen

Sirup; schließlich entstehen Jodsäurekristalle. Die Autoren fanden die Zusammensetzung als zwischen J_4O_9 und J_3O_7 liegend; Verunreinigung des Präparates durch freies Jod (bräunliche Färbung) läßt die erstere Formel als die wahrscheinlichere erscheinen.

Identisch damit ist auch der von Ogier[864]) durch Einwirkung von Ozon auf trockenes Jod oder neben andern Jodsauerstoffverbindungen bei der Einwirkung des elektrischen Funkens[374]) auf ein Gemisch von Joddämpfen und Sauerstoff erhaltene Stoff, dessen Verunreinigung durch freies Jod letzteren Forscher auf die irrtümliche Vermutung brachte, daß es sich um J_2O_3 handle. Schon Schönbein und wahrscheinlich auch Sementini[375]) hatten das Auftreten dieses Stoffes beobachtet.

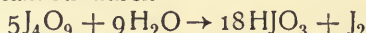
Die Verbindung entwickelt bei 75° Joddämpfe, bei 120 bis 130° tritt lebhafte Zersetzung unter Aufblähen ein.

Der Verlauf der Hydrolyse läßt sich entsprechend dem analytischen Befunde folgendermaßen deuten: zuerst wird intermediär Jodihydroxyd $J(OH)_3$ gebildet, das weiterhin in die beständigeren äußeren Stufen J_2 und JO_3' zerfällt:



$$5J(JO_3)_3 + 15H_2O \rightarrow 5J(OH)_3 + 15HJO_3$$
$$5J(OH)_3 \rightarrow 3HJO_3 + J_2 + 6H_2O,$$

so daß die Gesamtreaktion durch



$$5J_4O_9 + 9H_2O \rightarrow 18HJO_3 + J_2$$

gegeben ist. Die Zersetzung erfolgt so rasch, daß das basische Jodat $JO(JO_3)$ gar nicht gebildet wird[1419]).

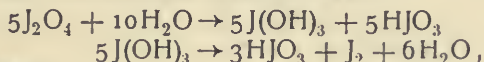
Mit Phenol reagiert die Verbindung im Gegensatz zu Jodsäure und freiem Jod heftig unter Entwicklung von Joddämpfen, eine Erscheinung, die auch die gelben Sulfate Millons (vgl. f. S.) zeigen. J_4O_9 ist schon in der Kälte in konzentrierter Schwefelsäure löslich; aus der Lösung scheiden sich die erwähnten Sulfate Millons aus.

Jodtetroxyd, Jodyljodat, $J_2O_4 = O:J\cdot(JO_3)$. Es ließ sich bisher nicht entscheiden, ob dieser Verbindung die einfache Formel JO_2 oder die doppelte J_2O_4 zukommt. Nach letzterer wäre es im Sinne Fichters als basisches Jodijodat zu betrachten, wofür auch seine größere Widerstandsfähigkeit und geringe Wasserlöslichkeit spricht.

Die Verbindung entsteht nach Millon[610]) durch Oxydation von Jod mit einer Salpetersäurelösung, die weniger als 2 Mol H_2O auf 1 Mol HNO_3 enthält. Die Reaktion vollzieht sich schon in der Kälte, liefert aber nur geringe Ausbeute, weil der Hauptteil zu Jodsäure oxydiert wird. Weit besser ist die von Millon angegebene und von Muir[863]) nachgeprüfte Darstellung durch hydrolytische Zerlegung der Millonschen Sulfate (vgl. f. S.). Letztere stellt man durch Erhitzen von Jodsäure mit konzentrierter Schwefelsäure im Platintiegel bis zum Braunwerden der Flüssigkeit dar. Die Reaktion wird unterbrochen, wenn Joddämpfe zu entweichen beginnen. Im Exsikkator über Schwefelsäure scheiden sich aus der Flüssigkeit die Millonschen Sulfate als gelbe Krusten ab; diese werden von der Schwefelsäure befreit und zur Gewinnung von J_2O_4 durch Wasseranziehung zerlegt. Das entstandene J_2O_4 wird mit kleinen Mengen kalten Wassers, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

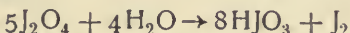
Die Verbindung J_2O_4 bildet ein amorphes, gelbes Pulver, das unter dem Mikroskop Kristallrosetten zeigt. Die Dichte bei 10° ist 4,2. Die Substanz wird durch Licht außerordentlich langsam zersetzt; an der Luft wird sie langsam braun und ist im Gegensatz zu J_4O_9 nicht hygroskopisch. In Aceton

ist sie sehr leicht löslich, in kaltem Wasser aber unlöslich und wird von ihm nicht verändert. Durch Wärme wird J_2O_4 bei 130^0 unter Auftreten von Joddämpfen zersetzt. Kochendes Wasser sowie die meisten Säuren (wohl infolge ihres Wassergehalts) zersetzen es rasch zu Jod und Jodsäure. Analog der Hydrolyse von J_4O_9 haben wir auch hier intermediäre Bildung von $J(OH)_3$ anzunehmen, das dann in Jod und Jodsäure zerfällt:



$$5J_2O_4 + 10H_2O \rightarrow 5J(OH)_3 + 5HJO_3$$
$$5J(OH)_3 \rightarrow 3HJO_3 + J_2 + 6H_2O,$$

was die Gesamtreaktion



$$5J_2O_4 + 4H_2O \rightarrow 8HJO_3 + J_2$$

ergibt. Die Zersetzung durch Alkali führt natürlich nicht zu Jod, sondern zu Jodid und Jodat:



$$3J_2O_4 + 6KOH \rightarrow 5KJO_3 + KJ + 3H_2O.$$

Die Verbindung stellt sonach im Vergleich zur unterjodigen Säure, die $2J'$ auf $1JO_3'$ liefert, eine höhere Oxydationsstufe des Jods dar. Einen analogen Schluß gestattet die Zersetzung durch HCl, die JCl und Cl_2, also wahrscheinlich intermediär JCl_3 liefert.

Mit alkoholischer Kalilauge entstehen dunkelziegelrot gefärbte Verbindungen sehr veränderlicher Natur, die sich bei längerer Berührung mit Alkohol zersetzen (jodigsaure Alkalien); sie reagieren mit Wasser unter Bildung von Jod und Jodaten, sowie einem gelben Pulver, das wieder J_2O_4 zu sein scheint[610]).

Von rauchender Schwefelsäure wird J_2O_4 unter Grün- und Gelbfärbung der Flüssigkeit zu J_2O_5 oxydiert. Die konzentrierte Säure von 99 Proz. löst 15,4 g in 1 l bei 15 bis 20^0. Ein noch größeres Lösungsvermögen besitzt die Säure von der Zusammensetzung $H_2SO_4 \cdot H_2O$, doch tritt hier schon geringe Zersetzung ein[863]).

Die Oxyde $J_{10}O_{19}$ und J_6O_{13}[867]) sind aus der Literatur zu streichen. Es handelt sich hier nur um J_2O_4, das sich an feuchter Luft zersetzte und in dem daher zu viel Jodatjod gefunden wurde (Kappeler[1419]); vgl. auch [812])).

Jodsulfate. Verbindungen der vorerwähnten Jodoxyde mit Schwefelsäure entstehen bei der Einwirkung der letzteren auf J_2O_5 oder Jodsäure (vgl. S. 496). Millon[865]) hat deren eine ganze Reihe beschrieben; sie scheiden sich in Form gelber Kristallkrusten aus und sind im vorhergehenden als „gelbe Sulfate Millons" bezeichnet worden. Sie wurden von Fichter und Rohner[861]) auch durch Auflösen von J_4O_9 in konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Man hat zu unterscheiden zwischen Verbindungen, die nur dreiwertiges Jod enthalten, sich also von J_2O_3 herleiten, und solchen, die neben J^{III} auch J^{V} enthalten, sich also von J_2O_4 herleiten. Von Verbindungen der ersten Art ist nur

Jodisulfat, $J_2O_3 \cdot SO_3 \cdot {}^1/_2 H_2O$, bekannt; es wird nach Chrétien[843]) in Form langgestreckter Oktaeder erhalten, wenn eine Lösung von Jodsäure in konzentrierter Schwefelsäure bis zur reichlichen Entwicklung von Joddämpfen erhitzt wird; aus der schwarz gewordenen Flüssigkeit scheiden sich beim Abkühlen sehr langsam (während mehrerer Monate) gelbe Kristalle aus, die beim Erhitzen eine reversible Rotbraunfärbung annehmen und sich bei 230^0 zersetzen; ferner wird die Verbindung auch erhalten durch die (bedeutend erleichterte) Auflösung von Jod in Schwefelsäure bei Gegenwart von J_2O_5. Wie Skrabal[749]) vermutet, ist die Verbindung identisch mit jenem Stoff, der

nach Christomanos[842]) durch Versetzen einer wässerigen Lösung von Jodtrichlorid und Schwefelsäure erhalten wird.

Jodyljodatsulfat, $J_2O_4 \cdot 3SO_3$. Diese Verbindung wird nach Muir[863]) erhalten, wenn SO_3 im geschlossenen Gefäße zu J_2O_4 destilliert wird. Sie stellt einen blaßgelben, festen Stoff dar, der bei 100° noch nicht zerlegt wird und bei ungefähr 120° J, O und SO_3 abzugeben beginnt. Noch bei 190° enthält der Rückstand merkliche Mengen von SO_3. Mit dieser oder der vorigen Verbindung scheint auch der von Schönbein[869]) bei der Oxydation von Jod durch ein Gemenge von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure in der Kälte erhaltenene Stoff identisch zu sein: ein Pulver von gelber Farbe, das sich an der Luft rasch bräunt und unter Weißwerden zu einer Flüssigkeit zerfließt, die Jodsäure und Schwefelsäure enthält.

Ein ähnliches Sulfat entsteht bei der Reduktion von festem HJO_3 mit trockenem SO_2 (Kappeler[1419]); vgl. [867])).

Nach Chrétien[843]) scheiden sich beim Abkühlen einer Lösung von Jodsäure in konzentrierter H_2SO_4 (Löslichkeit 1:10) je nach den Erhitzungsbedingungen folgende Sulfate dieser Gruppe ab (vgl. S. 496):

$2(SO_3 \cdot H_2O) \cdot 3J_2O_4$, gut kristallisierte, gelbglänzende Blättchen, wenn das Erhitzen bis zur kräftigen Sauerstoffentwicklung getrieben wird, ohne daß jedoch auch Jod entweicht;

$SO_3 \cdot H_2O \cdot J_2O_4 \cdot 10J_2O_5$, kleine, verwachsene, hellgelbe Nadeln, wenn das Erhitzen bei beginnender Sauerstoffentwickelung (150°) unterbrochen wird; die Konstitutionsformel stützt sich nur auf die Analyse;

$SO_3 \cdot H_2O \cdot J_2O_4 \cdot {}^1/_2 J_2O_5$, gut kristallisiert, beim Erhitzen bis zum Auftreten von Joddämpfen.

Jodinitrat, $J(NO_3)_3$ oder $JO(NO_3)$ (die Formel steht nicht fest; von Millon fälschlich als Nitrosojodsäure aufgefaßt), wird in Form eines gelben Pulvers bei der Oxydation von Jod mit rauchender HNO_3 erhalten (Kappeler[1419])).

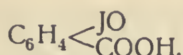
Jodiacetat, $J(C_2H_3O_2)_3$, wird durch Einwirkung von Cl_2O auf in Eisessig gelöstes Jod erhalten[456]), zersetzt sich durch Wasser ohne Bildung von J_2O_4 (Kappeler[1419])).

Allgemein läßt sich sagen, daß die Oxydation von Jod oder die Reduktion von Jodsäure bei Ausschluß von Wasser stets zu Salzen des dreiwertigen Jods führt (Kappeler).

Organische Jodbasen.

Analog dem Stickstoff und Phosphor ist das dreiwertige Jod befähigt, mit organischen Radikalen verschiedene Reihen von Verbindungen, darunter auch starke Basen, zu bilden. Eine gute Übersicht über diese Verbindungen s. [870]).

Jodosoverbindungen mit der Atomgruppe $-J=O$ werden durch Oxydation von Jodarylverbindungen, z. B. o-Jodbenzoesäure, mit rauchender Salpetersäure erzeugt; der saure Charakter der ursprünglichen Verbindungen zeigt sich dann geschwächt. Außerdem hat die Gruppe stark oxydierende Eigenschaften; sie setzt aus einer sauren Jodkaliumlösung Jod in Freiheit (2 Atome J für jede Molekel der Gruppe). V. Meyer und Wachter[871]), die diese Verhältnisse das erstemal an der o-Jodosobenzoesäure studierten, gaben ihr die Formel



$$C_6H_4<^{JO}_{COOH}.$$

Aus optischen Gründen geht hervor, daß das Jod in dieser Verbindungsform dreiwertig ist; es besitzt das Refraktionsäquivalent für die D-Linie 18,7 nach der n^2-, 36,8 nach der (n—1)-Formel (vgl. S. 397) (Sullivan[741]).

Als Derivate der Jodosogruppe sind auch die von Willgerodt[872]) entdeckten Jodochloride der aromatischen Reihe $RJCl_2$ zu betrachten.

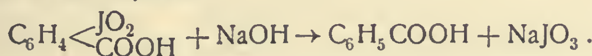
Der basische Charakter der Jodosoverbindungen wurde durch die Auffindung von Estern sowie gut kristallisierenden Chromaten und Nitraten bestätigt.

Jodosoverbindungen sind sehr reaktionsfähig und setzen sich beim Erwärmen nach folgender Gleichung um:



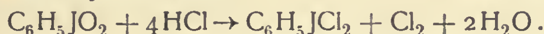
$$2\,C_6H_5JO \rightarrow C_6H_5J + C_6H_5JO_2.$$

Die Verbindung $C_6H_5JO_2$ wird als Jodoverbindung bezeichnet. Sie ist fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln. Die ihr zugrunde liegende Jodogruppe besitzt neutrales Verhalten und dürfte ein fünfwertiges Jodatom enthalten, also $-J\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O}$ zu formulieren sein, denn beim Verseifen mit Natronlauge entsteht Natriumjodat:



$$C_6H_4<^{JO_2}_{COOH} + NaOH \rightarrow C_6H_5COOH + NaJO_3.$$

Die Bildungsreaktion des Jodobenzols zeigt, daß dreiwertiges Jod auch in organischer Bindung leicht in ein- und fünfwertiges Jod zerfällt. Mit Salzsäure liefert aber die Jodoverbindung unter Jodentbindung wieder dreiwertiges Jod, nämlich Jodosochlorid:

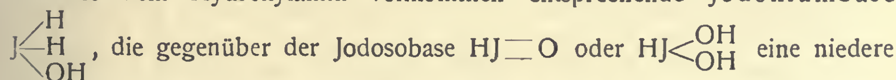


$$C_6H_5JO_2 + 4\,HCl \rightarrow C_6H_5JCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Jodososäuren können auch in Jodoverbindungen durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung übergeführt werden. Die Reaktion ist jedoch nicht rein.

Die nicht substituierte Jodosobase $HJ=O$, die als tautomer mit der unterjodigen Säure anzusehen wäre, ist bisher nicht erhalten worden.

Die dem Hydroxylamin vollkommen entsprechende Jodoniumbase



$J\begin{smallmatrix}\nearrow H\\ -H\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$, die gegenüber der Jodosobase $HJ=O$ oder $HJ<^{OH}_{OH}$ eine niedere Oxydationsstufe darstellt, ist nicht als solche, wohl aber in Form ihrer aromatischen Substitutionsprodukte aus den Jodosoverbindungen durch Reduktionsvorgänge zu erhalten (V. Meyer und Hartmann[801]). Das Diphenyljodoniumhydroxyd $(C_6H_5)_2JOH$ reagiert stark alkalisch und kann aus der wässerigen Lösung durch Äther nicht extrahiert werden. Mit KJ fällt aus seiner wässerigen Lösung das Jodid der Base $^{C_6H_5}_{C_6H_5}>J\cdot J$; das Chlorid $^{C_6H_5}_{C_6H_5}>J\cdot Cl$ zerlegt sich in C_6H_5Cl und C_6H_5J. Mit H_2S fällt ein unlösliches Sulfid. Die Salze der Base erinnern sehr an die des Bleis, des Silbers, besonders aber des Thalliums.

Bezüglich der Leitfähigkeit reihen sich die Jodoniumbasen den Tetramethylammoniumbasen an und sind schon bei mäßigen Verdünnungen fast vollständig dissoziiert. Sie lassen sich daher mit Phenolphthalein als Indikator scharf titrieren. Die Leitfähigkeit der Diphenylverbindung im Vergleich mit der der Natronlauge in wässeriger Lösung zeigt die folgende Tabelle:

v	Λ	
	$(C_6H_5)_2JOH$	NaOH
32	186,2	210,7
64	188,8	212,4
128	191,2	215,2
256	(189,9)	210,7

Der Verseifungskoeffizient beider Basen ist ebenfalls nahe gleich.

Für das Jodatom in der Jodoniumbase ist das Refraktionsäquivalent für die D-Linie 27,9 nach der (n—1)-Formel, 17,1 nach der n^2-Formel, also innerhalb der Fehlergrenzen gleich dem des Jodions (vgl. S. 403) und etwas höher als das des einwertigen Jods in organischen Verbindungen (Sullivan[741]).

Über die Doppelverbindungen mit JCl und JCl_3 vgl. [1212]).

Fünfwertiges Jod.

Jodpentafluorid.

Jodpentafluorid, Fluorjod JF_5, wurde von Gore[874]) entdeckt und von Moissan[377, 625]) durch direkte Vereinigung der beiden Elemente unter Feuererscheinung und starker Wärmeentwicklung beim Überleiten von Fluorgas über trockenes Jod erhalten. Die entstehenden Dämpfe werden am besten in einer Vorlage bei 0° kondensiert. Gore benutzte zur Darstellung die Wechselwirkung von Silberfluorid und Jod in der Hitze:



$$5\,AgF + 6\,J \rightarrow JF_5 + 5\,AgJ.$$

Die Verbindung entsteht auch neben HF bei der Einwirkung von Fluor auf HJ (Moissan[377])).

Die Formel der Verbindung ist von Prideaux[875]) auch gasvolumetrisch sicher gestellt. Entsprechend der Abeggschen Valenztheorie stellt das JF_5 als Verbindung der Endglieder der Halogenreihe die stabilste unter den Verbindungen der Halogene untereinander vor und weicht daher auch in seinen Eigenschaften am meisten von seinen Komponenten ab.

Jodpentafluorid ist eine farblose, schwere, sehr flüchtige Flüssigkeit vom Erstarrungspunkt —8° (—20° nach Mac Ivor[876])) und dem Siedepunkte 97°. Die feste Masse ist kampferartig. Die Flüssigkeit raucht an der Luft, der Dampf wirkt heftig auf die Atmungsorgane; er dissoziiert zwischen 400 und 500°. JF_5 löst Jod und Brom mit brauner Farbe.

Chemisches Verhalten. Wasser und Alkalilösungen zerlegen JF_5 mit Wärmeentwicklung unter Bildung von Jodsäure und Fluorwasserstoff bzw. deren Salzen. Chlor wirkt schon in der Kälte ein, Brom unter Bildung von BrF_3 und JBr. Sauerstoff reagiert bei 100° noch nicht, S bildet SF_6 und SF_2, wobei Jod frei wird. Phosphor gibt unter heftiger Reaktion PF_5 und J. Ähnlich wirken auch die übrigen Metalloide in mehr oder weniger heftiger Reaktion ein. Die Alkalimetalle reagieren zwar energisch, überziehen sich aber bald mit einer schützenden Schicht. Silber und Quecksilber werden in der Hitze nicht angegriffen, Platin erst in der Rotglut. SiO_2 wird in der Kälte nur langsam, rascher in der Wärme angegriffen, Glas in trockenem Zustande nur mit geringer Heftigkeit. Carbide und Silicide verbrennen im

Dampf der Verbindung. In Schwefelsäure sinkt diese unter, mit Salpetersäure mischt sie sich in allen Verhältnissen und reagiert langsam mit beiden Säuren unter HF-Entwicklung. Dagegen ist die Reaktion mit HCl lebhaft. AgF und AgJ absorbieren die Dämpfe unter Bildung von Halogenosalzen; diese werden bei Rotglut wieder zerlegt. Auf Kohlenwasserstoffe wirkt JF_5 nur träge ein[625, 874, 876]).

Für die Bildung eines Jodpentachlorids bestehen nach den Untersuchungen Stortenbekers über die Erstarrungsverhältnisse des Systems J—Cl (S. 480) keine Anzeichen. Dagegen soll ein

Jodoxychlorid, $JOCl_3$, nach Schützenberger[1268]) in Form orangeroter, sehr unbeständiger Nadeln bei der Absorption von Cl_2O durch J erhalten werden.

Jodpentoxyd, seine Hydrate und deren Salze.

Jodpentoxyd, Jodsäureanhydrid, J_2O_5, entsteht bei der trockenen Oxydation des Jods durch kräftige Oxydationsmittel wie ClO_2 (Davy[800])), HNO_3 usw., ferner beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch ein Gemisch von Joddampf und Sauerstoff (Ogier[864])), sowie beim Erhitzen von Überjodsäure. Nebel von J_2O_5 bilden sich auch beim Einleiten von Ozon in Jodkaliumlösungen. J_2O_5 bildet sich auch beim Verflüchtigen von Jod in der Wasserstoffflamme, der es eine grünliche Färbung und ein besonderes Spektrum verleiht; in den Verbrennungsprodukten wurde J_2O_5 direkt nachgewiesen. Die Oxydation dürfte unter intermediärer Bildung von Wasser erfolgen (Salet[883])).

Darstellung. Am besten erhält man J_2O_5 durch Entwässern der Jodsäure. Die Bildung des Jodpentoxyds beim Erhitzen der Jodsäure beginnt gewöhnlich oberhalb 220°. Es tritt kein Schmelzen ein, bevor nicht alles Wasser vertrieben ist. Jodpentoxyd läßt sich noch gut auf 240° ohne Zersetzung erhitzen. Nach Guichard[1443]) ist 250° die äußerste Temperatur, bei der man entwässern darf. Weit über 250° tritt beim Erhitzen im Luftstrom eine braune Färbung auf, nicht aber, wenn die Luft vollkommen getrocknet war. Selbst bei dieser Temperatur enthält die Substanz noch einen sehr geringen, von den Erhitzungsbedingungen abhängigen Wasserrest (bis 0,006 Proz.) (Baxter und Tilley[879])).

Ferner erhält man J_2O_5 auch durch Kristallisation aus Jodsäurelösungen, die einen Überschuß von Schwefelsäure enthalten, wie solche bei der Zersetzung von Bariumjodat durch Schwefelsäure (vgl. S. 498) gewonnen werden[900]). Die Methode gibt jedoch wegen der Löslichkeit des Bariumsulfats in Jodsäurelösungen kein reines J_2O_5 [882]).

Nicloux[1478]) empfiehlt zur Darstellung von J_2O_5 für CO-Bestimmungen (s. S. 493) die Oxydation von Jod mit rauchender Salpetersäure und macht genaue Angaben über die innezuhaltenden Arbeitsbedingungen.

ClO_2 oxydiert, in genügender Menge angewandt, Jod zu J_2O_5. Gleichzeitig entstandenes JCl wird durch Sublimation entfernt.

Eigenschaften. Das nach der Methode von Davy erhaltene J_2O_5 bildet ein weißes, halb durchsichtiges Pulver. Nach Rammelsberg[877]) wird

es in faltenförmig gefurchten Kristallen erhalten. Reines J_2O_5 ist geruchlos[879]. Es besitzt einen äußerst scharfen, zusammenziehenden Geschmack.

Dichte:	t^0	d	Beobachter
	0^0	5,037	Ditte[812])
	9	4,799	Kämmerer[399])
	25	4,799	Baxter u. Tilley[879])
	51	5,020	Ditte.

Nach Ditte[812]) enthält das aus saurer Lösung ausgeschiedene J_2O_5 etwas Wasser, das erst bei 180° langsam verschwindet, rascher jedoch, wenn man die fein gepulverte Substanz bei 200 bis 210° erhitzt; dies wird von Baxter und Tilley[879]) bestätigt, doch bleibt nach diesen selbst bei 250° noch eine kleine Menge Wasser zurück (s. o.). J_2O_5 ist an feuchter Luft sehr zerfließlich und löst sich sehr leicht in Wasser zu wässeriger Jodsäure. 1 g Wasser löst bei 13° 1,874 g J_2O_5 (Kämmerer[399])), also nahezu das Doppelte seines Gewichts. In Säuren nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Konzentration der Säure bei gewöhnlicher Temperatur ab (vgl. die Angaben von Guichard[904])). Abgesehen von einer sehr geringen Löslichkeit in absolutem Alkohol ist J_2O_5 in organischen Lösungsmitteln, soweit bekannt, sowie in $POCl_3$ [1397]) unlöslich.

Die Zersetzung von J_2O_5 ist bis etwa 250° selbst im Vakuum nur geringfügig (Guichard[1443])) und beginnt in stärkerem Ausmaße erst bei 350° (nach Baxter und Tilley, über 300° nach Guichard[882])). Dabei erfolgt Braunfärbung unter bedeutender Volumvergrößerung; das Jod, dem die Färbung zuzuschreiben ist, wird jedoch so fest gehalten, daß es durch organische Lösungsmittel nicht entzogen werden kann. Diese äußerst feste Okklusion des Jods scheint daher zu rühren, daß bei Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren die Verbindung HJ_7O_3 ($= HJO_3 . 3J_2$) gebildet wird.

Das Gebiet des umkehrbaren Verlaufs der Reaktion $2J_{2\,gas} + 5O_{2\,gas} \rightleftarrows 2J_2O_{5\,fest}$ dürfte nach Guichard[1464]) schwer erreichbar sein, da bei 360° aus Sauerstoff von 35 Atm. und Jod keine Spur J_2O_5 gebildet wird und bei 370° in geschlossenem Rohre trotz eines Druckes von schätzungsweise 200 Atm. vollständige Zersetzung eintritt.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird J_2O_5 durch Sonnenlicht zerlegt, was nach einigen Tagen durch seine Anfärbung merklich wird[884]); auch bei Bestrahlung mit Radium[568, 885]) zeigt sich Färbung. Die Lichtreaktion ist endotherm.

Bildungswärme:	Thomsen[881])	Berthelot[880])
$2J_{fest} + 5O = J_2O_{5\,fest}$	+ 45029 cal bei 13° C	48000 cal
$2J_{fest} + 5O + aq = J_2O_{5\,aq}$	+ 43240 „	46400 „

Molare Lösungswärme: — 1792 cal (Thomsen) bei 17° C, — 1620 cal (Berthelot) bei 12° C.

Die Thomsenschen Werte verdienen den Vorzug. Die Werte von Berthelot, besonders aber der von Ditte[812]) sind nach Thomsen fehlerhaft.

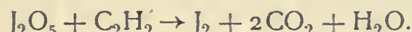
Chemisches Verhalten. J_2O_5 ist infolge seiner Fähigkeit, unter Bildung von Jod Sauerstoff abzuspalten, auch im trockenen Zustande ein kräftiges Oxydationsmittel. Das Verhalten gegen verschiedene Elemente und Verbindungen ist von Ditte[812]) untersucht worden. Mit Wasserstoff reagiert es bei niedrigem Druck weder in der Kälte noch in der Wärme, nicht einmal bei seiner Zersetzungstemperatur, wohl aber unter Druck bei 250°

unter Bildung von Joddämpfen und Wasserdampf. Platinmohr leitet die Reaktion schon bei gewöhnlichem Druck ein. Chlor und Brom zeigen keine Einwirkung. Cyangas bildet JCN, wobei das gebildete Cyan-Sauerstoff-Gemisch explosionsartig detoniert. Von Kohlenoxyd wird Jodpentoxyd nach der Gleichung:



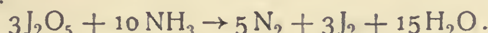
$$J_2O_5 + 5CO \rightarrow 5CO_2 + J_2$$

reduziert (Jaubert[886]), worauf eine kolorimetrische[887, 1431]) Bestimmung des CO und dessen quantitative Bestimmung nach Morgan und Mc Wharter[1218]) beruht. Die Reaktion muß durch Erwärmen eingeleitet werden. Nur bei lebhafter Strömungsgeschwindigkeit des CO ist die Reaktionswärme genügend groß, um die Reaktion selbst in Gang zu erhalten. Von Acetylengas wird J_2O_5 nach Gautier[888]) schon bei 35⁰ reduziert, nach Jaubert entsprechend der Gleichung:



$$J_2O_5 + C_2H_2 \rightarrow J_2 + 2CO_2 + H_2O.$$

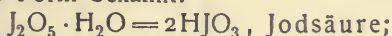
Trockener Chlorwasserstoff wirkt schon in der Kälte auf J_2O_5 unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Bildung von Wasser und JCl_3, das im Gasstrome fortsublimiert. Über die Einwirkung von SO_3 vgl. S. 507. NO wirkt auf trockenes J_2O_5 nicht ein. Mit Ammoniak tritt unter Wärmeentwicklung die Reaktion ein:



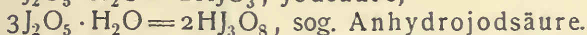
$$3J_2O_5 + 10NH_3 \rightarrow 5N_2 + 3J_2 + 15H_2O.$$

SO_2 reagiert beim Erwärmen unter SO_3-Bildung[812, 867]). In H_2SO_4 gelöstes J_2O_5 wird durch SO_2 weder in der Kälte noch bei 100^0 reduziert. Schwefel, Zucker und Kohle detonieren mit J_2O_5 (Davy[800])).

Hydrate des Jodpentoxyds (Jodsäuren) und ihre gegenseitigen Beziehungen. Zwei Hydrate des Jodpentoxyds sind mit Sicherheit in kristallisierter Form bekannt:



$J_2O_5 \cdot H_2O = 2HJO_3$, Jodsäure;



$3J_2O_5 \cdot H_2O = 2HJ_3O_8$, sog. Anhydrojodsäure.

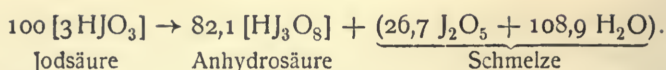
In der älteren Literatur finden sich über die Hydrate des J_2O_5 einander z. T. widersprechende Angaben[800, 892, 893]); einige der beschriebenen Hydrate[399]) waren in Wahrheit nur Gemische[123, 799, 891]).

Das Halbhydrat $2J_2O_5 \cdot H_2O = H_2J_4O_{11}$ (Mesojodsäure), das von Chrétien[866]) beschrieben wird, steht seiner Zusammensetzung nach zwischen den beiden vorerwähnten Hydraten. Untersuchungen, durch die seine Individualität sichergestellt wäre, liegen noch nicht vor.

Die gegenseitigen Beziehungen zwischen Jodsäure, Anhydrojodsäure und dem Anhydrid, ihre Entstehungs- und Existenzbedingungen, sind z. T. bereits von Millon[123]) und Rammelsberg[900]), in neuerer Zeit genauer von Groschuff[891]) festgestellt worden.

Bis zu 110^0 ist Jodsäure oder Anhydrojodsäure beständig, je nachdem die Wasserdampftension im Gasraum über den Kristallen einen mit der Temperatur gegebenen Wert über- oder unterschreitet.

Schon bei 30 bis 40^0 verwittert Jodsäure in trockner Luft langsam zu Anhydrosäure. Nach Ditte[812]) und Lescoeur[894]) beträgt der Dissoziationsdruck Jodsäure → Anhydrosäure bei 85^0 etwa 290 mm. Bei 110^0 wird die Jodsäure instabil, sie schmilzt partiell unter gleichzeitiger Umwandlung in feste Anhydrosäure[879, 891]). Mengenverhältnis und Zusammensetzung der entstehenden Phasen werden nach Groschuff, wenn man im geschlossenen Rohre erhitzt, durch die folgende Gleichung wiedergegeben:



$$100\,[3\,HJO_3] \rightarrow 82{,}1\,[HJ_3O_8] + \underbrace{(26{,}7\,J_2O_5 + 108{,}9\,H_2O)}_{\text{Schmelze}}.$$

Jodsäure — Anhydrosäure — Schmelze

Die Schmelze der obigen Zusammensetzung ist also bei 110° mit beiden Hydraten im Gleichgewicht. Bei Steigerung der Temperatur wird die Jodsäure zum Verschwinden gebracht.

Die Anhydrojodsäure ihrerseits geht nach Groschuff, wenn man Verwitterung ausschließt, also im zugeschmolzenen Rohr, ebenfalls diskontinuierlich in ihr Entwässerungsprodukt, d. i. das Anhydrid, über, und zwar bei etwa 195°. Das Auftreten einer Teilschmelze ließ sich allerdings nicht beobachten; jedenfalls war ihre Menge zu klein, dagegen waren beim Erwärmen und Abkühlen deutlich thermometrische Haltepunkte festzustellen.

Der Übergang Jodsäure ⇄ Anhydrosäure kommt auch in einem Knickpunkt der Löslichkeitskurve für wässerige Lösungen zum Ausdruck (s. Fig. 5).

Löslichkeit der Jodsäuren in Wasser und Gefrierpunkte der Lösungen nach Groschuff.

Bodenkörper	t°	g HJO_3 in 100 g Lösung	Mole J_2O_5 auf 100 Mole H_2O
Eis	— 0,30°	1,78	0,09298
„	— 1,01	7,17	0,3943
„	— 1,90	17,66	1,086
„	— 4,72	54,19	5,714
„	— 12,25	71,04	11,16
Eis + HJO_3 (eutekt. Punkt)	— 14	72,8	12,1
HJO_3	0	74,1	12,8
„	+ 16	75,6	13,7
„	30	76,7	—
„	40	77,7	15,1
„	60	80,0	17,0
„	80	82,5	19,4
„	85	83,0	20,0
„	101	85,2	22,8
$HJO_3 + HJ_3O_8$	110	86,5	24,7
HJ_3O_8	125	87,2	25,9
„	140	88,3	27,9
„	160	90,5	32,8

Das Diagramm lehrt u. a., daß Hydrate der Jodsäure, d. h. Verbindungen, in denen $H_2O : J_2O_5 > 1$ ist, auch bei niederen Temperaturen nicht auftreten und wohl auch nicht existieren. Allerdings konnte die Löslichkeitskurve unterhalb 0° nicht mehr experimentell festgelegt werden. Die Kristallisationsgeschwindigkeit der Jodsäure wird hier infolge der sirupösen Konsistenz der Lösungen praktisch null. Selbst durch Impfen wird die Übersättigung nicht ausgelöst; bei tieferen Temperaturen werden die Lösungen schließlich weiße, hornartige Massen, ohne zu kristallisieren. Erst durch Wasserentziehung im Exsikkator kann man solche amorphe Jodsäure langsam zur Kristallisation bringen.

Dagegen erfolgt die Eisabscheidung längs der Eiskurve ziemlich glatt; der Kryopunkt ist durch Extrapolation der Löslichkeits- und Eiskurve von Groschuff festgelegt worden.

Die Anhydrojodsäure, HJ_3O_8, wird von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sogleich in Jodsäure überführt. Sie ist unlöslich in Alkohol, selbst kochender Alkohol löst nur Spuren auf. Außer durch Erhitzen bildet sie

sich sowohl aus kristallisierter wie auch aus amorpher Jodsäure durch Einwirkung eines Alkohol-Schwefelsäuregemisches oder durch Wasserentziehung mit absolutem Alkohol.

Die molare Lösungswärme von HJ_3O_8 (1 Teil auf 45 Teile Wasser) bei 12^0 ist — 4290 cal.

Die Mesojodsäure, $2J_2O_5 \cdot H_2O$, soll nach Chrétien[866]) durch Auflösen eines Überschusses von Jodsäure in bei 150^0 kochender sirupöser Phosphorsäure und langsames Erkalten der Lösung in Form glänzender, prismatischer, lamellarer Kristalle erhalten werden, oder sich in Form kleiner perl-

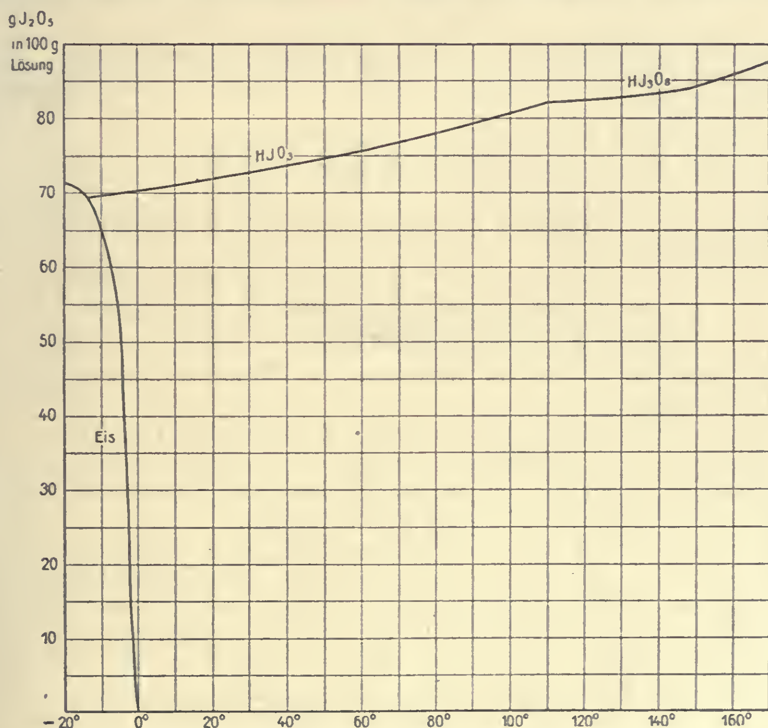
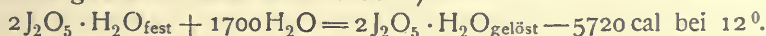


Fig. 5. Löslichkeit der Jodsäuren in Wasser und Gefrierpunktskurve.

mutterglänzender Kristalle beim Erkalten aus einer Lösung von Jodsäure in Schwefelsäure von der Zusammensetzung $H_2SO_4 + 4$ bis $5H_2O$ ausscheiden.

Lösungswärme nach Berthelot[880]):



$$2J_2O_5 \cdot H_2O_{fest} + 1700\,H_2O = 2J_2O_5 \cdot H_2O_{gelöst} - 5720\,\text{cal bei } 12^0.$$

Jodsäure, HJO_3, hat zuerst Gay-Lussac[2]) in wässeriger Lösung durch Hydrolyse des Jods in alkalischer Lösung und nachfolgende Einwirkung von Schwefelsäure auf ihr Kalium- und Bariumsalz erhalten. Gleichzeitig mit ihm stellte Davy[800]) wässerige Jodsäure durch Auflösen von J_2O_5 in Wasser dar.

Jodsäure findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, wohl aber in Form ihrer Salze (s. S. 341).

Physikalische Eigenschaften. Die kristallisierte Jodsäure ist in zwei, nicht ineinander überführbaren isomorphen Modifikationen bekannt (Groth[133]), S. 117).

Die α-Modifikation ist rhombisch-bisphenoidisch[896, 899]). a : b : c = 0,9388 : 1 : 1,3181; Pyramiden; Spaltbarkeit vollkommen nach {101}, unvollkommen nach {011}.

Die β-Modifikation ist ebenfalls rhombisch-bisphenoidisch[896, 900]). a : b : c = 0,6399 : 1 : 1,1994; Prismen; Spaltbarkeit vollkommen nach {001}, ziemlich vollkommen nach {110}.

Die Kristallgestalt wechselt mit der Konzentration der Säure, aus der man kristallisieren läßt. Aus verdünnter Säure wird die zweite Form, aus konzentrierter werden wahrscheinlich die abgeplatteten Kristalle der ersten Form erhalten[901]). Aus reinem Wasser oder verdünnter Schwefelsäure erhält man kleine Kristalle, aus starker Schwefelsäure glänzende Plättchen.

Die kristallisierten Formen sind an der Luft nicht zerfließlich.

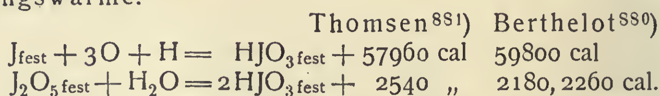
Jodsäure besitzt einen äußerst scharfen, zusammenziehenden Geschmack und ist geruchlos.

Dichte bei 0^0 4,869, bei $50,8^0$ 4,816 (Ditte[812])).

Die spezifische Wärme ist nach Ditte 0,1625, die Molarwärme somit 28,6 cal.

Bezüglich des Verhaltens der festen Jodsäure in der Wärme vgl. S. 493.

Bildungswärme:

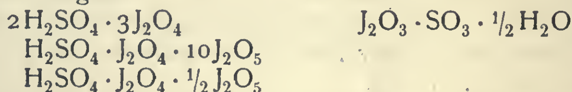


	Thomsen[881])	Berthelot[880])
$J_{fest} + 3O + H = HJO_{3\,fest}$	+ 57960 cal	59800 cal
$J_2O_{5\,fest} + H_2O = 2HJO_{3\,fest}$	+ 2540 „	2180, 2260 cal.

Die Angaben Thomsens verdienen jedenfalls den Vorzug gegenüber denen Berthelots.

Chemisches Verhalten von fester Jodsäure. Das Verhalten der festen Jodsäure ist im allgemeinen dasselbe wie das des Anhydrids. Die Jodsäure besitzt die Fähigkeit, mit zahlreichen Säuren Komplexverbindungen einzugehen, die im folgenden (S. 507) angeführt sind.

Von besonderem Interesse ist die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure. Nach den Beobachtungen von Millon[865]), Chrétien[866]) und Ditte[812]) kann man das Verhalten von konzentrierter und wenig Wasser enthaltender Schwefelsäure gegen Jodsäure etwa folgendermaßen kennzeichnen: Schwefelsäure löst bei mäßiger Erwärmung Jodsäure ohne oder mit nur geringer Zersetzung auf. Je nach dem Wassergehalt der Säure kristallisiert nach dem Erkalten Jodpentoxyd oder eines seiner Hydrate aus. Erhitzt man jedoch die Lösungen auf 200^0 und höher, so tritt mehr oder weniger weitgehende Spaltung der Jodsäure in Jod und Sauerstoff ein. Man erhält dann kristallinische Produkte, in denen der Sauerstoffgehalt kleiner als in J_2O_5 ist und über die Zusammensetzung J_2O_4 bis J_2O_3 herab variiert; die Kristalle enthalten außerdem stets noch Schwefelsäure. Millon hat eine sehr große Zahl solcher Jodoxyd-Schwefelsäureverbindungen beschrieben, die aber von Chrétien und Ditte[812]) nicht wieder erhalten werden konnten und wahrscheinlich Gemenge von J_2O_5, J_2 und H_2SO_4 waren. Chrétien gibt außer dem Oxyd J_2O_4 die Verbindungen



$2H_2SO_4 \cdot 3J_2O_4$ $\qquad$ $J_2O_3 \cdot SO_3 \cdot {}^1/_2 H_2O$

$H_2SO_4 \cdot J_2O_4 \cdot 10J_2O_5$

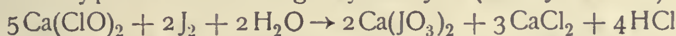
$H_2SO_4 \cdot J_2O_4 \cdot {}^1/_2 J_2O_5$

an; wieweit es sich hier wirklich um Individuen handelt, kann man nach den wenig definierten Darstellungsbedingungen noch nicht sagen. Spezielle Beschreibung s. S. 488.

Darstellung. 1. Methoden, die auf direkter Oxydation von Jod in Gegenwart von Wasser beruhen:

Rauchende Salpetersäure liefert mit Jod beim Erwärmen Stickoxyd und Jodsäure[879, 610, 908, 909, 1371]). Bessere Ausbeuten bezüglich der verwendeten Säure soll man jedoch nach Guichard[904]) erhalten, wenn man gasförmiges Stickstoffpentoxyd auf mit rauchender HNO_3 befeuchtetes Jod einwirken läßt. Nach beendigter Reaktion gibt man Wasser zum Reaktionsprodukt und dampft die Lösung ein (beste Methode). Verschiedene Modifikationen der Salpetersäuremethode s. [889, 910, 911, 912]) und insbesondere [1478]).

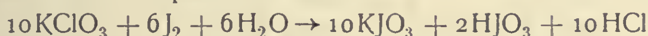
Calciumhypochloritlösung oxydiert Jod (oder Jodkalium) nach



$$5\,Ca(ClO)_2 + 2\,J_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Ca(JO_3)_2 + 3\,CaCl_2 + 4\,HCl$$

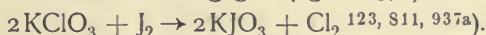
zu Calciumjodat, das sich in pyramidenförmigen Kristallen ausscheidet[913]). Flight[914]) schlägt die Einwirkung einer alkoholischen Jodlösung auf Bariumhypochlorit vor.

Auch durch Oxydation von Jod mit Kaliumchlorat in wässeriger Lösung erhält man nach Millon[123]) Jodsäure. Zur Einleitung der Reaktion muß etwas Salpetersäure zugegen sein[917, 937a]). Die Reaktion verläuft bei niedriger HNO_3-Konzentration hauptsächlich nach



$$10\,KClO_3 + 6\,J_2 + 6\,H_2O \rightarrow 10\,KJO_3 + 2\,HJO_3 + 10\,HCl$$

[1084]), bei höherer Konzentration dagegen (vgl. S. 472) nach:

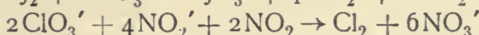


$$2\,KClO_3 + J_2 \rightarrow 2\,KJO_3 + Cl_2$$ [123, 811, 937a]).

Die katalytische Wirkung der Salpetersäure ist durch die Zwischenreaktionen



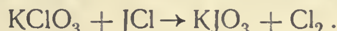
$$J_2 + 6\,NO_3' \rightarrow 2\,JO_3' + 4\,NO_2' + 2\,NO_2 \quad \text{und}$$



$$2\,ClO_3' + 4\,NO_2' + 2\,NO_2 \rightarrow Cl_2 + 6\,NO_3'$$

zu erklären [1270]). Die Flüssigkeit wird bis zur reichlichen Chlorentwicklung erhitzt, und das entstandene Kaliumjodat, falls es nicht durch direktes Eindampfen unter Vertreibung des vorhandenen JCl gewonnen wird, mit Bariumchlorid oder Bariumnitrat ausgefällt.

Eine Modifikation des Millonschen Verfahrens stammt von Henry[806]). Man leitet in gekühltes Wasser, das Jod suspendiert enthält, Chlor bis zur vollständigen Entfärbung und Auflösung des Jods (JCl-Bildung!) und fügt dann die berechnete Menge festen Chlorats (122,5 g auf 127 g Jod) hinzu. Beim Erwärmen geht die Reaktion unter Chlorentwicklung vor sich:



$$KClO_3 + JCl \rightarrow KJO_3 + Cl_2\,.$$

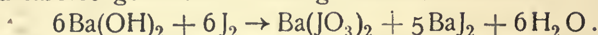
Baxter[1371]) oxydiert Jod mit Kaliumpermanganat in neutraler oder schwach alkalischer Lösung und führt das durch Dekantation und Filtration von Manganoxyden befreite KJO_3 nach Auskristallisieren und Zentrifugieren mittels $Ba(OH)_2$ in $Ba(JO_3)_2$ über; vgl. f. S.

2. Darstellungen, die auf Hydrolyse von Jod oder Jodchlorid beruhen. Jodpulver wird nach Liebig[803]) im achtfachen Gewichte Wasser suspendiert und Chlor bis zur Auflösung eingeleitet. Das gebildete JCl wird mit Natriumcarbonat zerlegt und, solange noch eine Jodausscheidung eintritt, wiederum Chlor eingeleitet. Einzelne Vorschriften und Modifikationen für dieses Verfahren s. [809, 889, 915, 919]).

Nach Sérullas wird Jodsäure auch aus befeuchtetem Jodtrichlorid bei Zusatz von Alkohol abgeschieden.

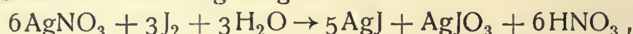
Auf der Einwirkung von Jod auf Alkalien beruht eine allgemeine Darstellung von Jodiden und Jodaten[704, 919]). Z. B. werden 2 Teile Barium-

hydroxyd und 4 Teile kochendes Wasser mit 3 Teilen Jod versetzt und die neutral und farblos gewordene Lösung filtriert:



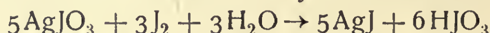
$$6\,Ba(OH)_2 + 6\,J_2 \rightarrow Ba(JO_3)_2 + 5\,BaJ_2 + 6\,H_2O\,.$$

Analog ist die Darstellungsweise nach Lassaigne[920]) und Naquet[921]), die auf Einwirkung von Jod auf Silbernitratlösung beruht. Diese wird zwar gewöhnlich durch die Gleichung ausgedrückt:



$$6\,AgNO_3 + 3\,J_2 + 3\,H_2O \rightarrow 5\,AgJ + AgJO_3 + 6\,HNO_3\,,$$

daneben ist jedoch bei Überschuß von Jod die Reaktion



$$5\,AgJO_3 + 3\,J_2 + 3\,H_2O \rightarrow 5\,AgJ + 6\,HJO_3$$

(Wegfangung von J'-Ion durch $Ag^{\cdot}$-Ion aus dem Hydrolysengleichgewicht des Jods!) zu berücksichtigen, so daß die Gesamtreaktion dann durch

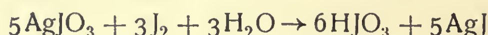


$$5\,AgNO_3 + 3\,J_2 + 3\,H_2O \rightarrow 5\,AgJ + 5\,HNO_3 + HJO_3$$

gegeben ist[432, 433]). Verwendung des Oxyds statt des Nitrats ist nicht vorteilhaft.

Soweit bei den im vorhergehenden angegebenen Methoden nicht direkt freie Jodsäure erhalten wird, führt man das entstehende Salz in das schwer lösliche Bariumsalz über und zersetzt dieses mit Schwefelsäure (9 T. Jodat und 2 T. konz. Schwefelsäure mit dem 10 bis 12fachen Gewicht Wasser verdünnt). Die filtrierte Lösung wird im Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft. Diese Methode ist jedoch zur Gewinnung reiner Jodsäure ungeeignet, weil die Jodsäurelösung Bariumsulfat auflöst[882, 893, 923]). Es ist auch sehr schwierig, genau äquivalente Mengen zur Zersetzung zu nehmen, so daß die Jodsäure leicht durch Schwefelsäure oder Bariumjodat verunreinigt ist [99,911]). Nach Baxter[1371]) läßt sich allerdings die so erhaltene Jodsäure durch wiederholtes (11 maliges) Umkristallisieren vollkommen reinigen; die letzten Spuren $BaSO_4$ können schon während der ersten Kristallisation durch Dekantieren entfernt werden.

Kämmerer[399]) zieht vor, das Bariumjodat durch Umlagerung mit Ammoniumsulfat in Ammoniumjodat, dieses mit Silbernitrat in Silberjodat überzuführen und letzteres nach



$$5\,AgJO_3 + 3\,J_2 + 3\,H_2O \rightarrow 6\,HJO_3 + 5\,AgJ$$

mit Jod zu zerlegen. L. Thomsen[918]) stellte reine Jodsäure aus JCl-Lösung durch Zusatz von Silberoxyd dar.

Jodsäure in wässeriger Lösung. Jodsäure wird von Wasser zu einer farblosen, stark sauer reagierenden und sauer schmeckenden Flüssigkeit gelöst. Der Temperaturverlauf der Löslichkeit ist bereits auf S. 494 angegeben.

Die Löslichkeit in konzentrierter Salpetersäure ist nach Groschuff[891]) weit kleiner als die in Wasser:

Temp.	Proz. HJO_3 in der Lösung		
	Wasser	27,73 Proz. HNO_3	40,88 Proz. HNO_3
0°	74,1	18	9
20	75,8	21	10
40	77,7	27	14
60	80,0	38	18

Ältere, ungenauere Angaben s. [399, 812]).

In wässeriger Fluorwasserstoffsäure von 20 bis 60 Proz. Gehalt löst sich Jodsäure leicht auf und erleidet selbst in der Wärme keine Zersetzung. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich die Säure wieder in warzenförmigen Kristallen und frei von Fluor aus[812, 907]).

Wasserdampfdruck der gesättigten wässerigen Lösungen von Jodsäure:

Temp.	mm Hg	
20°	11,6	Lescoeur[924])
111	766	Groschuff[891]); Siedepunkt mit HJ_3O_8 als Bodenkörper.
112	775	

Gesättigte Lösungen sind von viskoser Konsistenz[812]) und neigen mit steigender Konzentration und sinkender Temperatur immer mehr zur Übersättigung, da die Kristallisationsgeschwindigkeit solcher Lösungen sehr klein ist; andererseits ist die Lösungsgeschwindigkeit fester Kristalle sehr groß. Übersättigte Lösungen verwandeln sich, plötzlich abgekühlt, in eine pastöse, weiße Masse, die keine Spur von Kristallisation zeigt (vgl. S. 494).

Dichte gesättigter Lösungen nach Groschuff[891]):

Temp.	g Jodsäure auf 100 g H_2O	d_{4^0}
13,5°	286,1	2,4256
18	293	2,4711

Dichte ungesättigter Lösungen bei 0° nach Groschuff:

g HJO_3 auf 100 g H_2O	g HJO_3 in 1 l Lösung	d
37,41	351,7	1,2921
18,1	175,9	1,1491
8,908	87,93	1,0751
4,425	43,97	1,0375
2,206	21,98	1,0184
1,102	10,99	1,0088
0,5504	5,496	1,0041

Dichte von Jodsäurelösungen bei 17° nach Thomsen[925]):

Zusammensetzung der Lösung	d	Volumdifferenz
$HJO_3 + 10\ H_2O$	1,6609	34,34 ccm
20 „	1,3660	32,37 „
40 „	1,1945	30,09 „
80 „	1,1004	28,5 „
160 „	1,0512	27,2 „
320 „	1,0258	26,8 „

Die letzte Spalte gibt die Volumdifferenz zwischen Lösung und Lösungswasser für 1 Mol gelöster Jodsäure; mit zunehmender Verdünnung wird die Volumzunahme kleiner. Für den Verlauf der spezifischen Gewichte von Lösungen der Zusammensetzung $HJO_3 + nH_2O$ stellte Thomsen die Interpolationsformel

$$s_n = \frac{18n + 176}{18n + 39{,}1 - \frac{n}{n+18} \cdot 13{,}1}$$

auf.

Dichte von Jodsäurelösungen bei 18° nach Heydweiller[1430]):

Mole HJO_3 in 1 l Lösung m	d bezogen auf Wasser von 18°	Δ
0,0997	1,01503	15,05
0,1996	1,02983	14,94
0,5009	1,07416	14,80
1,003	1,14688	14,65
2,010	1,29006	14,43
4,018	1,57119	14,22

Versucht man, die in der letzten Spalte verzeichneten Werte von $\Delta = 100 \frac{d-1}{m}$ ähnlich wie bei den meisten anderen Elektrolyten additiv aus den prozentischen Dichteänderungen („Moduln") zu berechnen, die den einzelnen, in wässeriger Lösung befindlichen Molekel- und Ionengattungen in normaler Konzentration gegenüber Wasser von gleicher Temperatur zukommen, so stößt man hinsichtlich des numerischen Betrages dieser Moduln auf gewisse Anomalien, die auf Selbstkomplexbildung der gelösten Jodsäure (s. w. u.) hindeuten (Heydweiller).

Die Dichteangaben von Kämmerer[399]) sind nach Thomsen durch Druck- oder Beobachtungsfehler entstellt.

Die Lösungswärme der Jodsäure beträgt:

	Thomsen[881])	Ditte[812])	Berthelot[880])
	bei 17°		12°
	n = 100		n = 440.
$HJO_{3\,fest} + n\,H_2O = HJO_{3\,gelöst}$	— 2170	— 2240	— 2670 cal

Die Verdünnungswärmen verschieden konzentrierter Lösungen bei Verdünnung mit dem gleichen Volum Wasser bei 13° sind nach Berthelot[880]):

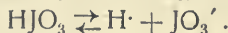
für 1 n	HJO_3-Lösung	— 150 cal
0,5 n	„	— 40 „
0,25 n	„	± 0 „

Die Bildungswärme der Jodsäure in wässeriger Lösung aus den Elementen oder aus HJ berechnet sich wie folgt:

	Thomsen[881])	Berthelot[880])
$J_{fest} + 3O + H + aq = HJO_{3\,gelöst}$	+ 55800	57700 cal
$HJ_{gelöst} + 3O + aq =$ „ „	+ 42600	44500 „.

Molekular- und Ionisationszustand gelöster Jodsäure. Jodsäure ist in wässeriger Lösung weitgehend elektrolytisch dissoziiert, wie aus den Leitfähigkeitswerten, den Molekulargewichtsbestimmungen und dem sonstigen chemischen Verhalten hervorgeht; sie ist also eine sehr starke Säure.

Am einfachsten wäre es, der undissoziierten Säure die Formel HJO_3 zuzuschreiben und für sie binäre Ionisation anzunehmen:



$$HJO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + JO_3{}' .$$

Diese Annahme trifft aber sicher nur für sehr verdünnte Lösungen zu. In konzentrierteren Lösungen muß man Assoziation der einfachen Jodsäuremolekeln zu komplexen, etwa $(HJO_3)_2$ oder $(HJO_3)_3$, annehmen und die Jodsäure somit als mehrbasische Säure auffassen. Dafür spricht eine Reihe qualitativer und quantitativer Befunde.

Qualitativ kann man die Fähigkeit der Jodsäure, als mehrbasische Säure zu fungieren, bereits aus der Existenz saurer Jodate folgern. Für zweibasische Konstitution spricht vielleicht auch, daß feste Jodsäure mit den zweibasischen Säuren Bernsteinsäure und Itakonsäure isomorph ist[931]).

Eine Ausnahmestellung der Jodsäure unter den Oxyhalogensäuren kommt auch in der Bildungswärme der wässerigen Lösungen im Vergleich mit derjenigen der Halogenwasserstoffsäuren zum Ausdruck (vgl. auch S. 399):

	Hal., H, aq	Hal., O_3, H, aq
Cl	39320 cal	23940 cal
Br	28380 „	12420 „
J	13170 „	55800 „

Würde die Abnahme der Wärmetönungen von Chlor zu Jod eine regelmäßige sein, wie bei den Halogenwasserstoffsäuren, so müßte die Wärmetönung der Jodsäurebildung ungefähr null sein, während sie in Wahrheit größer als selbst die der Chlorsäure ist[931]).

Im Sinne einer mit steigender Konzentration zunehmenden Komplexität der Jodsäure spricht auch die Beobachtung von Mylius[936]), daß Jodsäure Eiweißstoffe nur in konzentrierter, nicht aber in verdünnter Lösung fällt; nach Mylius fällen nur Stoffe von komplexer Zusammensetzung Eiweiß. Die Fähigkeit der Jodsäure, als mehrbasische Säure zu fungieren, hat vielfach zu spekulativen Konstitutionsbetrachtungen Anlaß gegeben[916, 929, 930, 931, 937]).

Einen etwas sichereren, wenn auch noch keineswegs vollkommenen Einblick in die Assoziations- und Ionisationsverhältnisse der wässerigen Jodsäurelösungen liefern die Messungen der Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung und der molekularen Leitfähigkeit.

Groschuff[891]) ermittelte folgende Gefrierpunktserniedrigungen Δ (vgl. das Diagramm S. 495):

c g HJO_3/100 g H_2O	Gefrierpunktserniedrigung Δ	$i = \frac{\Delta \cdot M}{c \cdot 18{,}5}$ für $M = HJO_3 = 175{,}9$
0,5911	0,108°	1,737
1,257	0,218	1,649
1,817	0,300	1,606
2,576	0,414	1,528
3,036	0,483	1,513
6,268	0,507	1,475
4,553	0,672	1,403
5,680	0,799	1,337
6,008	0,831	1,315
7,729	1,007	1,239
13,58	1,478	1,035
21,45	1,900	0,842
38,18	2,385	0,594
118,3	4,722	0,380 (Minimum!)
154,6	6,32	0,389
245,3	12,25	0,475

Ältere Messungen von Landolt[946]) und Raoult[929]) fügen sich den genannten innerhalb der Fehlergrenzen ein.

Wie die Tabelle zeigt und die graphische Darstellung des Verlaufs des van't Hoffschen Faktors i lehrt, strebt sein Wert mit wachsender Verdünnung nach 2, was im Sinne einer immer vollständiger werdenden binären Ionisation der monomolekularen Säure HJO_3 zu deuten ist. In konzentrierten Lösungen andrerseits ($>$ 1 molar) wird i $<$ 1. Nimmt man an, daß die osmotischen Gesetze bei so hohen Konzentrationen wenigstens noch angenähert gültig sind, so kann man die abnormen i-Werte nur durch Bildung komplexer Jodsäuremolekeln und ihrer Ionen deuten.

Dasselbe Ergebnis liefern, wenn auch nicht ganz so deutlich, Messungen der Siedepunktserhöhung von Rosenheim und Liebknecht[932]):

g HJO_3 auf 100 g H_2O	Siedepunkts-erhöhung	i Mol.-Gew. = 175,9 (HJO_3)
3,31	0,120°	1,23
5,27	0,165	1,06
5,47	0,190	1,17
5,56	0,184	1,12
6,05	0,230	1,28
10,74	0,385	1,21
29,95	0,772	0,87

Der Gang der Siedepunktserhöhungen ist etwas schwankend; wahrscheinlich ist die Genauigkeit der Messungen nicht sehr groß; doch findet man auch hier, daß i bei hohen Konzentrationen kleiner als 1 wird.

Aber auch der Vergleich der i-Werte, die sich aus Gefrierpunktsmessungen ergeben, mit denen aus Leitfähigkeitsmessungen weist auf Komplexbildung hin.

van't Hoffscher Faktor i von Jodsäurelösungen, berechnet aus Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit; nach Groschuff. Angenommenes Mol.-Gew. = 175,9 (HJO_3).

v l/Mol	g HJO_3 auf 100 g H_2O	i	
		aus Δ	aus der Leitf. bei 0°
1/2	37,41	0,601	1,313
1	18,01	0,922	1,427
2	8,908	1,195	1,527
4	4,425	1,405	1,628
8	2,206	1,565	1,724
16	1,102	1,671	1,812
32	0,5504	1,750	1,879

Wie man sieht, nähern sich die Zahlenwerte der beiden i-Reihen erst bei sehr großen Verdünnungen. Bei den höheren Konzentrationen sind mehrbasische, stufenweise dissoziierende Jodsäuren anzunehmen, so daß eine Berechnung von i aus der Leitfähigkeit allein nicht mehr angängig ist.

Die umfangreichen Leitfähigkeitsmessungen von Groschuff[891]) führten zu folgenden Werten:

Molekulare Leitfähigkeit wässeriger Jodsäurelösungen:

v l/Mol	0°	18°	25°	50°	60°	75°	80°
1/2	74,7	106,2	117,5	152	—	175	—
1	102	140	154	197	210	223	—
2	126	175	192	243	259	275	279
4	150	210	230	294	313	333	337
6	173	243	268	345	367	395	402
8	194	271	301	391	419	453	463
16	210	297	328	431	465	507	519
32	223	316	350	464	502	552	566
64	231	328	364	486	526	582	597
128	236	335	372	498	540	600	615
256	239	340	377	506	549	612	628
1024	239	341	380	510	553	618	634

Messungen von Ostwald[933]) bei 25° und von Sammet[271, 277]) bei 60° stimmen damit gut überein, desgleichen die folgenden Messungen von Heydweiller[1430]) bei 18°:

Mole HJO_3/l	0	0,0997	0,1996	0,5009	1,003	2,010	4,018
Λ_{18°	347,4	252,8	220,1	174,7	141,2	106,0	70,4
$\alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$	1	0,728	0,634	0,503	0,406	0,305	0,203

Der Dissoziationsgrad α ist in der vorstehenden Tabelle unter der Annahme berechnet, daß das Lösungsgleichgewicht im wesentlichen durch



$$HJO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + JO_3'$$

dargestellt wird, wobei $\Lambda_\infty^{18^\circ} = 347,4$ gesetzt ist. Unter derselben Annahme ermittelten Rothmund und Drucker[934]) nach den Ostwaldschen Messungen für 25° (mit $l_{H^{\cdot}} = 338$ und $l_{JO_3'} = 39,6$) α und daraus die Dissoziationskonstante

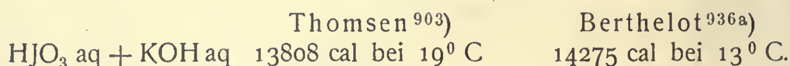
$$k = \frac{[H^{\cdot}]\,[JO_3']}{[HJO_3]} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot v};$$

sie fanden:

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024 l
Λ	193	229	268	301	327	349	364	371	376	377
α	0,510	0,606	0,709	0,796	9,865	0,924	0,964	0,981	0,995	0,997
$k \cdot 10^2$	26,6	23,4	21,6	19,4	17,3	17,5	20,1	19,7	—	—

Von etwa v = 8 an treten nur noch unregelmäßige Schwankungen von k um 0,19 auf, bei höheren Konzentrationen ist die Konstante größer und zeigt einen ausgesprochenen Gang, die Säure wird also, wie zu erwarten, durch Komplexbildung verstärkt. Bei 60° ergeben sich nach Sammet[271, 277]) etwas kleinere k-Werte, 0,14 bis 0,11; die Werte nach Heydweiller[1430]) bei 18° sind mit den obigen ungefähr übereinstimmend. Es läge nahe, die Konstanz von k bei hohen Verdünnungen dahin zu deuten, daß hier die Komplexbildung bereits zu vernachlässigen und das Lösungsgleichgewicht in Wirklichkeit ganz durch $HJO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + JO_3'$ wiederzugeben ist; man hätte dann die Konstante der einfachen Jodsäure, HJO_3, bei 25° gleich 0,19 zu setzen. Dies wäre aber der erste Fall, daß eine so starke Säure dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorcht. Man wird daher den obigen Schluß nicht ohne Bedenken ziehen und noch die Möglichkeit im Auge behalten müssen, daß die Konstanz von k vielleicht nur durch Übereinanderlagerung zweier ein-

ander entgegenwirkender Einflüsse sowie durch den für $l_{H^\cdot}$ gewählten, nicht sicheren Wert zufällig zustande kommt. Jedenfalls steht die Jodsäure hinsichtlich ihres Dissoziationsgrades bereits bei mäßigen Verdünnungen selbst den stärksten Mineralsäuren nicht erheblich nach (Λ_{16} für HCl 386, für HJO_3 301). Dementsprechend ist auch ihre Neutralisationswärme normal:



	Thomsen[903])	Berthelot[936a])
HJO_3 aq + KOH aq	13808 cal bei 19° C	14275 cal bei 13° C.

Der Wert nach Berthelot ist zu hoch.

Eine gewisse Bestätigung der Ansicht, daß für Verdünnungen $v > 8$ die Komplexbildung der Jodsäure keine bedeutende Rolle mehr spielt, bietet auch der Befund von Miolati und Mascetti[935]), daß sich in einer $^1/_{16}$ n HJO_3-Lösung auf dem Wege der Titration unter Verfolgung der Leitfähigkeit keinerlei Anzeichen für eine mehrfache Basizität der Säure ergeben.

Molekularzustand der gelösten Jodate und Hydrojodate (vgl. auch S. 501). Lösungen des neutralen Kaliumjodats zeigen keinerlei Anzeichen einer Komplexbildung; die Lösungen verhalten sich durchaus wie diejenigen eines binären Salzes. Dies ergibt sich aus der Siedepunktserhöhung sowie aus der Molekularleitfähigkeit.

Siedepunktserhöhung von KJO_3-Lösungen nach Rosenheim und Liebknecht:

g KJO_3 in 100 g H_2O	Δ	i	g KJO_3 in 100 g H_2O	Δ	i
2,82	0,112°	1,63	7,21	0,277°	1,59
3,62	0,137	1,56	10,78	0,409	1,56
6,36	0,249	1,61	12,24	0,448	1,54
6,68	0,261	1,61	22,67	0,791	1,47

Die Differenz der Molekularleitfähigkeiten $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$ ist gleich 11,9 bei 25° (Walden[928])), also ganz normal für ein binäres Salz.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den sauren Jodaten. Zwar wird man auch hier für verdünnte Lösungen vollkommenen Zerfall in die Einzelionen annehmen müssen, da z. B. das Monohydrojodat, $KH(JO_3)_2$, bereits in 0,0075 molarer Lösung nach Siedepunktsmessungen den van't Hoffschen Faktor $i = 3,59$ besitzt. Aber in konzentrierteren Lösungen ist die Molekularleitfähigkeit von $KH(JO_3)_2$ und $KH_2(JO_3)_3$ (Walden, Rosenheim und Liebknecht) nicht unerheblich kleiner als die entsprechenden Summen der Leitfähigkeiten von HJO_3 und KJO_3; erst mit steigender Verdünnung konvergieren die durch Summation berechneten und die gefundenen Leitfähigkeiten, aber selbst bei den höchsten Verdünnungen bleibt noch eine Differenz, die wohl nicht einfach durch gegenseitige Dissoziationsbeeinflussung erklärt werden kann. Hier liegen also Anzeichen für eine mit steigender Konzentration zunehmende Komplexbildung vor. Hingegen scheinen sich Jodate in Phenollösung wie gewöhnliche binäre Salze zu verhalten (Cornec[1420])).

Überblickt man das über die Assoziation der Jodsäure und der Jodate Gesagte, so findet man, daß sich die Merkmale einer Komplexbildung stets dann finden, wenn JO_3'-Ion und undissoziierte HJO_3 nebeneinander in nicht zu geringer Konzentration vorhanden sind. Dadurch wird es wahrscheinlich, daß diese die Komponenten des Komplexes oder des komplexen Ions sind,

daß diesem also die allgemeine Formel $(HJO_3)_n(JO_3')_m$, im einfachsten Falle $H(JO_3)_2'$ zukommt. Die Annahme von Komplexionen des Typus $(JO_3')_n$, die sich mehrfach in der Literatur findet, ist nach dem Verhalten der neutralen Jodate ganz unwahrscheinlich. Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei der Flußsäure und den Hydrofluoriden (vgl. die Ausführungen von Pick, S. 36ff. dieses Bandes).

Das Jodation ist ungefärbt, wie aus der Farblosigkeit der Lösungen seiner dissoziierten Verbindungen mit anderen ungefärbten Ionen hervorgeht.

Aus der Leitfähigkeit der verdünnten Lösungen folgt seine elektrolytische Beweglichkeit zu 33,9 bei 18⁰ nach Kohlrausch[536]) mit dem Temperaturkoeffizienten 0,0234; andere Bestimmungen[926, 927, 928]) bei 25⁰ 39,7, 40,3 42,9.

Die Atomrefraktion des Jodatoms im Jodation ist gegenüber der im Jodion anomal niedrig; sie beträgt nach der (n — 1)-Formel für die D-Linie 22,9 (vgl. S. 397; E. Sullivan[741])).

Das chemische Verhalten von Jodsäurelösungen ist im wesentlichen durch das hohe Oxydationsvermögen des Jodations in saurer Lösung gegeben und ist im Zusammenhange S. 549 besprochen; an dieser Stelle seien nur einige spezielle Reaktionen angeführt.

Wismut wird in der Wärme angegriffen und bedeckt sich mit einem weißen Pulver; Zinn und Blei werden nicht angegriffen; Zink in der Kälte langsam, rascher in der Wärme, ebenso auch Kadmium. Eisen löst sich in der Wärme unter Bildung eines weißen, sehr leichten Pulvers; Kupfer bedeckt sich langsam mit weißem Cuprijodat. Quecksilber reagiert langsam in der Kälte, rasch in der Wärme, Silber nur wenig, Palladium überhaupt nicht (Ditte[812])).

Phosphor wird in Jodsäure unter Entwicklung von Joddämpfen und Bildung von Phosphorsäure lebhaft oxydiert. In sehr verdünnter Lösung entsteht dabei auch Jodwasserstoff. Kohle wird von Jodsäure in wässeriger Lösung nur im Druckrohr bei 180 bis 240⁰ angegriffen. Bor wird durch Jodsäure bei 40⁰ unter Reduktion der letzteren gelöst. Amorphes Silicium wird leicht angegriffen und unter Jodentwicklung ebenso wie kristallisiertes in SiO_2 übergeführt. Schwefel liefert beim Erhitzen erst nach längerer Zeit etwas Schwefelsäure; im Druckrohr dagegen wird er quantitativ oxydiert. Ähnliches Verhalten zeigt Selen. Mit kolloidalem Schwefel reagiert Jodsäure unter SO_2- und H_2SO_4-Bildung bei gleichzeitiger Entbindung von Jod, das den Schwefel mit ziegelroter Farbe koaguliert[1398, 1482]). Sulfide werden von Jodsäure im allgemeinen unter Abscheidung von Schwefel zerlegt, wenn nicht in der Kälte, so doch beim Erwärmen (z. B. Pyrit), Bromide und Jodide schon in der Kälte. Konzentrierte Salzsäure liefert mit Jodsäure unter Chlorentwicklung JCl[779, 853]).

Von nichtwässerigen Lösungsmitteln besitzt Alkohol sowohl für die amorphe als für die kristallisierte Form der Jodsäure ein gewisses Lösungsvermögen, das um so größer ist, je größer der Wassergehalt des Alkohols ist; in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure und Kohlenwasserstoffen ist Jodsäure unlöslich.

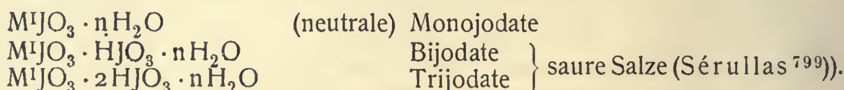
Verwendung. Jodsäure wird als Oxydationsmittel in der analytischen Chemie, hauptsächlich in der Jodometrie verwandt; als Titersubstanz wird sie auch in der Acidimetrie vorgeschlagen, zum Ersatz der Oxalsäure, vor der sie den Vorzug hat, kein Kristallwasser zu enthalten und sich in Wasser leicht zu lösen[941]). Die Lösung zersetzt sich nicht. Mit Thoriumsalzen gibt sie einen schwer löslichen Niederschlag, der zum qualitativen Nachweis von Th

dienen kann[1400]). Jodsäure ist ein starkes Adstringens. Als blutstillendes Mittel kann sie bei der externen Behandlung in 5proz. Lösung verwendet werden, ferner als Ätzstift und als Antipyretikum[942, 943]).

Jodate. Über ihr Vorkommen in der Natur vgl. S. 341.

Die Jodsäure unterscheidet sich von den übrigen Oxyhalogensäuren durch ihre Fähigkeit, ziemlich stabile, gut charakterisierte, saure Salze und zahlreiche Komplexverbindungen mit anderen Säuren und Salzen zu liefern.

Von einfachen Salzen der Jodsäure sind folgende 3 Typen bekannt:



$M^IJO_3 \cdot nH_2O$	(neutrale) Monojodate	
$M^IJO_3 \cdot HJO_3 \cdot nH_2O$	Bijodate	saure Salze (Sérullas[799])).
$M^IJO_3 \cdot 2HJO_3 \cdot nH_2O$	Trijodate	

Die sauren Salze kristallisieren aus Lösungen der neutralen Monojodate bei Zusatz von Jodsäure oder anderen Säuren[799]).

Eine Übersicht über die Eigenschaften und Darstellungen der Salze dieser drei Typen sowie der basischen Jodate s. bei Ditte[897]); vgl. ferner Meerburg[944]).

Ferner sind einige Alkalisalze der Mesojodsäure, $H_2J_4O_{11}$, bekannt[944, 945]) und schließlich soll noch ein Kupfersalz der als solcher unbekannten Pyrojodsäure, $H_4J_2O_7$, existieren[897]).

Die spezielle Beschreibung der einzelnen Salze findet man bei den betreffenden Metallen.

Die Mehrzahl der Jodate ist viel weniger löslich als die Salze der Chlor- und Bromsäure. Natrium- und Ammoniumjodat geben isomorphe Mischungen, desgleichen Ammonium- und Silberjodat. Die Ähnlichkeit der Achsenverhältnisse von $AgNO_3$ und $AgJO_3$ deutet auf die Möglichkeit einer isomorphen Vertretung von JO_3' durch NO_3' hin (Eakle[949]); vgl. auch [733])).

Das chemische Verhalten der Jodate ist durch das des JO_3'-Ions und die Fähigkeit zur Komplexbildung mit anderen Säuren bestimmt.

Die Stabilität der Jodate ist viel größer als die der Chlorate, aber auf glühender Kohle verpuffen sie und detonieren, mit organischen Substanzen gemengt, durch Schlag (Gay-Lussac[2]); vgl. auch [950])).

Allgemeine Darstellungsmethoden von Jodaten:

Entsprechend den Vorgängen bei der Hydrolyse des Jods bilden sich Jodate bei der Einwirkung von Jod auf Alkalien, so Bariumjodat bei der Auflösung von Jod in siedender Ätzbarytlösung neben Bariumjodid, worauf ein Darstellungsverfahren (vgl. S. 428) beruht[704]).

Ferner entstehen Jodate bei allen Oxydationen von Jodion (Jodiden) in alkalischer Lösung (vgl. Weltzien[951])). Auch beim Erhitzen von KJ im Sauerstoffstrom bei 400 bis 500° (vgl. S. 431) wird Jodat gebildet (Berthelot[571])).

Die elektrolytische Darstellung beruht auf der Oxydation der Jodide in alkalischer Lösung, unter Anwendung eines Diaphragmas (Vaubel[952])); dabei empfiehlt sich, um Entstehung freier Säure im Elektrolyten zu verhindern, Zusatz von 1 bis 5 Proz. Alkalibicarbonat zur Anodenflüssigkeit. Man arbeitet bei einer Temperatur von 60 bis 70°, einer Stromdichte von 5 bis 10 Amp/dm^2 bei 4 bis 5 Volt und mehr. E. Müller[953]) erhielt bei Zusatz von K_2CrO_4 ohne Diaphragma fast theoretische Ausbeute. Als Anoden diente Pt, als Kathoden Pt, Fe, Ni, Cu. Die Stromdichte ist in weiten Grenzen variierbar. Der

Elektrolyt muß in Bewegung gehalten werden. Perjodate entstehen hierbei selbst bei guter Kühlung nicht.

Über die Entstehung von Jodaten durch die Tätigkeit der Nitrosobakterien vgl. S. 341.

Komplexe Jodsäuren. Die Jodsäure besitzt die charakteristische Eigenschaft, mit anderen Säuren oder deren Anhydriden, namentlich solchen der sechsten Gruppe, komplexe Säuren zu bilden. Diese Säuren sind als solche sehr unbeständig und in vielen Fällen nur in Form ihrer Salze bekannt.

Die Konstitution und Klassifikation aller Komplexsäuren ist einer zusammenfassenden Darstellung im Band IV, 1 dieses Handbuchs vorbehalten. Im folgenden sollen nur die Typen der bisher bekannten komplexen Jodsäuren und ihrer Salze aufgezählt und ihre wichtigsten Vertreter genannt werden.

Sulfatojodsäuren: Das Säureanhydrid $J_2O_5 \cdot 2SO_3$ wurde von Muir[863]) beim Erhitzen von Jodpentoxyd und Schwefeltrioxyd auf 100° als blaßgelber, fester Stoff erhalten. Damit identisch ist wahrscheinlich die von R. Weber[968]) als $J_2O_5 \cdot 3SO_3$ formulierte Verbindung.

$5J_2O_5 \cdot SO_3$, von Kämmerer[867]) beschrieben, ist wahrscheinlich kein chemisches Individuum.

$KHSO_4 \cdot KJO_3 = 2K_2O \cdot J_2O_5 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$ ist aus der gemeinsamen Lösung des Kaliumhydrosulfats und -hydrojodats zu erhalten[123, 866, 969, 1061]). Auch ein Ammoniumsalz ist dargestellt worden.

Selenatojodate:

Selenatomonojodate $2R_2O \cdot J_2O_5 \cdot 2SeO_3 \cdot H_2O$ $(R = K, NH_4)$
Selenatotrijodate $2R_2O \cdot 3J_2O_5 \cdot 2SeO_3 \cdot 5H_2O$ $(R = K, Rb, NH_4)$.

Die Selenatotrijodate entstehen durch Zusammentritt der äquivalenten Mengen von Jodsäure, KOH und Selensäure in Lösung. Selensäure muß in großem Überschuß vorhanden sein, da sich sonst saure Jodate ausscheiden (Weinland und Barttlingk[954])).

Telluratojodate:

Telluratomonojodate $R_2O \cdot J_2O_5 \cdot 2TeO_3 \cdot 6H_2O$ $(R = K, Rb, NH_4)$
Monotelluratomonojodate $R_2O \cdot J_2O_5 \cdot TeO_3 \cdot 3H_2O$ $(R = K)$
(Weinland und Prause[955])).

Molybdatojodsäure, $J_2O_5 \cdot 2MoO_3 \cdot 2H_2O$ (Chrétien[866]) (Blomstrand[969]) nahm $5H_2O$ an), wird durch Versetzen von KJO_3 und Kaliummolybdat mit der äquivalenten Menge Bariumnitrat und Zersetzen des Bariumsalzes mit Schwefelsäure dargestellt.

Nach Chrétien[866]) sollen folgende Salztypen existieren:

$R_5 \cdot 4M_2O$
$R_4 \cdot 3M_2O$
$R_5 \cdot 2M_2O$ $R_3 \cdot 2M_2O$
$R_5 \cdot M_2O$ $R_4 \cdot M_2O$ $R_3 \cdot M_2O$ $R_2 \cdot M_2O$ $R \cdot M_2O$

$R = J_2O_5 \cdot 2MoO_3$;
M_2 = zwei einwertige oder ein zweiwertiges Metallatom.

Einem anderen Typus gehören zwei weitere von Chrétien[866]) angeführte Salze an:

$$4J_2O_5 \cdot 3MoO_3 \cdot 2(UO)_2O \cdot 3H_2O$$
$$4J_2O_5 \cdot 3MoO_3 \cdot 4Ag_2O.$$

Rosenheim und Liebknecht[932]) isolierten die Salze

$Na_2O \cdot J_2O_5 \cdot 2MoO_3 \cdot 2H_2O$; Löslichkeit bei 12° 3,35 g im l,

$K_2O \cdot J_2O_5 \cdot 2MoO_3$; Löslichkeit bei 12° 4,48 g im l,

$(NH_4)_2O \cdot J_2O_5 \cdot 2MoO_3$,

sämtlich mikrokristalline, farblose, stark glänzende Prismen. Der Verlauf der Molekularleitfähigkeiten der beiden erstgenannten Salze deutet darauf hin, daß sie als saure Salze aufzufassen sind.

Wolframatojodate: Kaliumsalz: $K_2O \cdot J_2O_5 \cdot 2WoO_3 \cdot 4H_2O$ (Chrétien[866])). Blomstrand[969]) gibt $2K_2O \cdot J_2O_5 \cdot 2WoO_3 \cdot 3H_2O$ an.

Ammoniumsalz: $(NH_4)_2O \cdot J_2O_5 \cdot 2WoO_3 \cdot 6H_2O$[866]).

Chromatojodsäure. Die freie Chromatojodsäure, durch direkte Vereinigung der beiden Säuren erhalten, bildet eine rubinrote, kristallinische, zerfließliche Masse von der Zusammensetzung: $J_2O_5 \cdot 2CrO_3 \cdot 5H_2O$ (Berg[956])).

Von Salzen sind bekannt die der Alkalien, das Ammoniumsalz, sowie das Mg-, Co-, Ni-, Cu-, Ag-Salz. Sie entstehen beim Zusatz von Jodsäure zu den entsprechenden Dichromaten oder durch Zusatz von Chromsäure zur Lösung der Jodate. Durch Wasser erleiden sie partielle Zersetzung.

Auch einige Komplexverbindungen der Jodsäure mit Oxyden der fünften Gruppe werden beschrieben:

Phosphatojodsäure, $P_2O_5 \cdot 18J_2O_5 \cdot 4H_2O$, wird erhalten, wenn man in sirupöse kochende Phosphorsäure wasserfreies J_2O_5 bis zur Sättigung einträgt; beim langsamen Erkalten kristallisieren schöne, prismatische, bis 2 cm lange Kristalle der Phosphatojodsäure aus, die sich in Berührung mit Wasser sofort zersetzen. Von Salzen sind folgende bekannt:

$$R \cdot 4K_2O \cdot 5H_2O$$
$$R \cdot 4(NH_4)_2O \cdot 12H_2O$$
$$R \cdot 6Na_2O \cdot 5H_2O$$
$$R \cdot 3Li_2O \cdot 11H_2O,$$

wo $R = P_2O_5 \cdot 18J_2O_5$ (Sérullas[799]), Blomstrand[969]), Chrétien[866])).

Vanadatojodsäure, $V_2O_5 \cdot J_2O_5 \cdot 5H_2O$, wird in Form von schillernden Plättchen beim Vermischen von Jodsäure und Vanadinsäurelösungen erhalten. Bei 150° erhitzt, wird sie lebhaft rot und verliert $4H_2O$, beim weiteren Erhitzen bleibt Vanadinsäure zurück (Ditte[673])).

Ammoniumsalz: $3(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 6J_2O_5 \cdot 20H_2O$.

Komplexverbindungen der Jodsäure mit Alkalihaloiden. Durch Vereinigung von Jodaten oder der freien Jodsäure mit Alkalihaloiden ist eine Reihe von Salzen dargestellt worden:

$KCl \cdot (HJO_3)_2$,
$KCl \cdot (KJO_3)_2$ (Filhol[853])),
$KCl \cdot KH(JO_3)_2$ (Sérullas[799])),
$(NaCl)_3 \cdot (NaJO_3)_2 \cdot 9H_2O$ Rammelsberg[970]),
$(NaCl)_2 \cdot NaJO_3 \cdot 12H_2O$ „ [631]),
$NaBr \cdot NaJO_3 \cdot 6H_2O$ „ [971]),
$NaBr \cdot NaJO_3 \cdot 9H_2O$ „ [971]),
$(NaJ)_3 \cdot (NaJO_3)_2 \cdot 19H_2O$ (Penny[974])); nach Marignac[896]) und Rammelsberg[972]) mit $20H_2O$.
$RbCl \cdot HJO_3$ (Wheeler und Penfield[945])),
$CsCl \cdot HJO_3$ „ „ „
$(RbCl)_3 \cdot 2HJO_3$ „ „ „ .

Über die Komplexverbindung $(J_2)_3 \cdot HJO_3$ vgl. S. 350.

Substitutionsprodukte der Jodsäure. Von der Jodsäure leiten sich einige Verbindungen her, in denen ein Teil ihres Sauerstoffs durch andere Elemente oder Gruppen ersetzt ist. Namentlich dem Fluor kommt die Fähigkeit zu, Sauerstoff in der Jodsäure zu ersetzen.

Die **Fluorojodate** sind sämtlich farblose, kristallisierte Verbindungen.

Difluorojodate: JO_2F_2Me (Me = K, NH_4, Na, Rb, Cs, Pyridin).

Sie entstehen beim Auflösen von Jodaten in wässeriger Flußsäure oder beim Behandeln der Fluoride mit Jodsäure in wässeriger Lösung. Man könnte die Verbindungen auch als Doppelverbindungen des hypothetischen JO_2F mit Alkalifluoriden auffassen; dagegen spricht jedoch die Isomorphie der K-, NH_4- und Rb-Verbindungen mit NH_4JO_3 (Weinland und Lauenstein[907]).

Tetrafluorodijodate: $MeJO_2F_2 \cdot HJO_2F_2 \cdot 2\,H_2O$ (Weinland und Köppen[967]), wurden von Cäsium und Rubidium erhalten. Sie sind als saure Salze der Difluorojodsäure oder als Fluorsubstitutionsprodukte der Bijodate aufzufassen und auch aus den Lösungen der letzteren durch HF erhältlich. Es sind in ihnen 2 Atome O durch 4F ersetzt.

Trifluorojodsäure: $JOF_3 \cdot 5H_2O = JF_3(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (Weinland und Reischle[975]), entsteht aus Jodsäure mit alkoholischer Flußsäure oder mit einer Lösung von HF in Eisessig. Von Salzen ist das Pyridinsalz: $JF_3(OH)_2 \cdot C_5H_5N$ bekannt. Das Entstehen der Difluorojodate in wässeriger Lösung gegenüber dem der Trifluorojodsäure in nichtwässeriger Lösung legt die Vermutung nahe, daß eines der Fluoratome in letzterer Säure sehr leicht hydrolytisch abspaltbar ist. In der Tat verwandelt sich das erwähnte Pyridinsalz beim Umkristallisieren in wässeriger Lösung in das Difluorojodat.

Auch noch andere Verbindungen entstehen in Eisessiglösungen, so:

$JOF_3 \cdot JF_2O(OH) \cdot C_5H_5N \cdot H_2O$ Pyridinpentafluorodijodat
$JOF_3 \cdot JF_4(OH) \cdot C_5H_5N$ Pyridinheptafluorodijodat

(Weinland und Reischle[975]).

Analog läßt sich auch in den organischen Jodoverbindungen mittels wässeriger Flußsäure O durch 2F ersetzen. So bildet sich z. B. aus Jodobenzol, $C_6H_5JO_2$, Benzoljododifluorid, $C_6H_5JOF_2$, dessen basischer Charakter aus der Bildung eines Fluorhydrats hervorgeht.

Eine Nitrosojodsäure[610, 867]) existiert nicht (vgl. S. 488).

Siebenwertiges Jod.

Jodheptoxyd, J_2O_7, das Anhydrid der Überjodsäuren, soll nach Ogier[864]) bei der Einwirkung des elektrischen Funkens auf ein Gemenge von Joddampf und Sauerstoff neben niedrigeren Jodoxyden erhalten werden; Versuche, es durch Entwässerung der Überjodsäure darzustellen, waren erfolglos.

Überjodsäuren und deren Salze.

Überjodsäure, Orthoüberjodsäure, H_5JO_6, erhält man in Lösung durch Zerlegen des frisch gefällten, noch feuchten Bleisalzes, $Pb_3H_4(JO_6)_2$ mit Schwefelsäure[976, 990]) oder durch Zerlegung des Bariumsalzes[1009]). Nach Wells[1174]) suspendiert man am besten das Sibersalz, Ag_5JO_6, in Wasser und zerlegt es durch Einleiten von Chlor in AgCl und freie Überjodsäure. Elektrolytische Darstellung s. S. 514.

Feste Überjodsäure wird durch Eindampfen ihrer Lösungen in farblosen, an der Luft zerfließenden, wahrscheinlich monoklinen Kristallen erhalten, in

denen das Prisma mit starker Abstumpfung der scharfen Kanten ausgebildet erscheint, wodurch sie oft tafelartig werden (Rammelsberg[986]), Groth[133])). Die Kristalle schmelzen bei 130° [976, 978, 990]). Ihre Zersetzung beginnt nach Rammelsberg[986]) und Lamb[1269]) schon zwischen 133 und 138°; dabei soll neben Wasser Sauerstoff und J_2O_5 entstehen und der auftretende Sauerstoff stark ozonisiert sein. Nach Bengiesser[976]) tritt dagegen erst bei 160° vollständige Abgabe des Wassers, Zersetzung sogar erst bei 190° ein.

Bildungswärme: $J_{fest} + 6O + 5H = H_5JO_{6\,fest} + 185780$ cal (Thomsen[881])).

Überjodsäure ist wenig löslich in Alkohol, noch weniger in Äther (Langlois[978])).

Metaüberjodsäure, HJO_4, hat Lamb[1269]) in weißen bis gelblichweißen Kristallen durch 20 bis 25stündiges Erhitzen von fester H_5JO_6 im Vakuum von 12 mm bei 100° C erhalten. Sie zischt, in Wasser gebracht, sublimiert bei 110° und liefert bei 138° unter Sauerstoffentwicklung J_2O_5. Die Zwischenstufe H_3JO_5 konnte nicht isoliert werden.

Die wässerige Lösung der Überjodsäure ist farblos und hat saure Reaktion.

Das spezifische Volumen von Lösungen der allgemeinen Zusammensetzung $H_5JO_6 \cdot nH_2O$ folgt nach Thomsen[925]) bei 17° der Gleichung $V = 18n + 59{,}6$, das spezifische Gewicht der Formel:

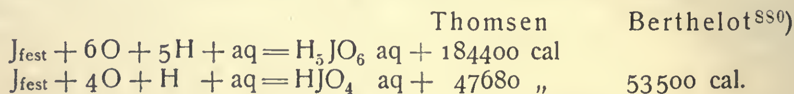
$$s = \frac{18n + 228}{18n + 59{,}6}.$$

Zusammensetzung der Lösung	spez. Gewicht bei 17°	Volumdifferenz ccm
$H_5JO_6 + 20\,H_2O$	1,4008	59,77
40 „	1,2165	59,30
80 „	1,1121	59,99
160 „	1,0570	60,2
320 „	1,0288	60,0

Aus den spezifischen Gewichten hat Thomsen die in der letzten Spalte angegebenen Volumdifferenzen zwischen Lösung und Lösungswasser für 1 Mol gelöster Säure berechnet.

Die molekulare Lösungswärme der Überjodsäure bei der Auflösung in $240\,H_2O$ beträgt nach Thomsen[881]) — 1380 cal.

Für die Bildungswärme in wässeriger Lösung folgt somit:



	Thomsen	Berthelot[880])
$J_{fest} + 6O + 5H + aq = H_5JO_6\,aq$	+ 184400 cal	
$J_{fest} + 4O + H + aq = HJO_4\,aq$	+ 47680 „	53500 cal.

Ionisation. Nach Leitfähigkeitsmessungen von Ostwald[933]) ist die Überjodsäure unter die mittelstarken, einbasischen Säuren zu rechnen. Die unter der Annahme binärer Ionisation ($HJO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + JO_4'$) berechnete Dissoziationskonstante ändert sich nicht allzusehr mit der Verdünnung.

Rothmund und Drucker[934]) haben in diesem Sinne die Ionisationsgrade und die Dissoziationskonstante aus der Leitfähigkeit bei 25° berechnet, indem sie die Beweglichkeit des JO_4'-Ions schätzungsweise zu 58 annahmen. Für die Rechnung wurde die Beweglichkeit von $H^{\cdot}$ einmal zu 338, das andere Mal zu 352 gesetzt:

v	Λ	$l_{H^{\cdot}} = 338$ Diss.-Grad α_1	$l_{H^{\cdot}} = 338$ Diss.-Konst. k_I	$l_{H^{\cdot}} = 352$ Diss.-Grad α_2	$l_{H^{\cdot}} = 352$ Diss.-Konst. k_{II}
4	108	0,273	0,0256	0,264	0,0235
8	139	0,351	0,0233	0,339	0,0257
16	179	0,452	0,0234	0,436	0,0211
32	223	0,563	0,0227	0,544	0,0202
64	270	0,682	0 0229	0,659	0,0199
128	312	0,788	0,0228	0,761	0,0189
256	348	0,880	0,0252	0,849	0,0186
512	374	0,945	0,0316	0,912	0,0184
1024	387	0,978	0,0425	0,945	0,0158

Auf die Konstanz von k_I zwischen $v = 8$ und $v = 128$ ist wenig Wert zu legen, da bei größerer Verdünnung die Werte wieder ansteigen und auch der für $l_{H^{\cdot}}$ angenommene Wert 338 unwahrscheinlich ist. Bei Einführung der besser begründeten Beweglichkeit $l_{H^{\cdot}} = 352$ zeigt die Konstante den umgekehrten Gang. Vielleicht erleidet die Überjodsäure bei höheren Konzentrationen eine Verstärkung durch Selbstkomplexbildung (s. f. S.).

Jedenfalls ist hierdurch sichergestellt, daß die Überjodsäure in wässeriger Lösung im wesentlichen als binärer Elektrolyt ionisiert ist. Ob allerdings als ihr Anion JO_4' oder eine hydratisierte Form z. B. H_2JO_5' oder H_4JO_6' (entsprechend der festen Überjodsäure) anzunehmen ist oder ob die Lösung ein Gleichgewicht solcher Ionenarten enthält, läßt sich aus den Leitfähigkeitsmessungen nicht entnehmen. Daß jedoch eine solche Hydratation unter Bildung mehrbasischer Säureanionen besteht, ist aus anderen Befunden zu schließen.

So erfolgt die Neutralisation der Überjodsäure, wie die Wärmetönungen beim Zusatz steigender Mengen Alkali zeigen, stufenweise (Thomsen[979]). Bei der Neutralisation eines Mols H_5JO_6 durch n Mole KOH werden frei:

n		
1	5150 cal	(Flüssigkeit noch sauer; beginnende Kristallisation)
1 1/2	16560 „	(„ neutral)
2	26590 „	
2 1/2	28230 „	(„ alkalisch).
3	29740 „	
5	32040 „	

Das 1. Mol KOH gibt also 5150 cal
„ 2. „ „ „ „ 21440 „
„ 3. „ „ „ „ 3150 „
„ 4. + 5. „ „ „ „ 2300 „

Die beiden ersten Mole geben zusammen im Mittel für 1 Mol 13295, d. i. etwa die normale Neutralisationswärme. Dies ist aber wahrscheinlich nur ein Zufall. Wie aus den angeführten Leitfähigkeitswerten folgt, ist die Überjodsäure bei der Verdünnung $v = 4$, auf die sich die Thomsenschen Neutralisationswärmen beziehen, sicher nur mäßig stark ionisiert. Über die Neutralisationswärme lagert sich also bei den obigen Messungen noch die Ionisationswärme, und diese scheint, wie man zur Erklärung der Wärmetönungen annehmen muß, für das erste H·-Ion negativ, für das zweite aber

positiv zu sein (wie z. B. auch bei der Schwefelsäure). Die Ionisationswärmen und die Dissoziations- sowie Hydrolysengrade der beiden Basizitätsstufen haben zufällig gerade solche Werte, daß sich für die Neutralisation der beiden H·-Ionen in Summa eine Wärmetönung von 26600 cal ergibt.

Bei Zusatz von mehr als 2 Mol KOH ergeben sich noch kleine Wärmetönungen, die auf weitere, wenn auch nur sehr geringfügige Wegfangung von H·-Ionen, vielleicht auch nur auf Zurückdrängung der Hydrolyse hindeuten.

Auch die Ergebnisse der Titration unter Verfolgung der Leitfähigkeit deuten nach Miolati und Mascetti[935]) auf mehrstufigen Verlauf der Neutralisation, und zwar bei NaOH auf zweistufigen. Jedenfalls ist schon die Dissoziation bezüglich des zweiten H·-Ions eine sehr schwache, da z. B. Phenolphthalein bereits bei Zusatz von 1,5 bis 1,7 Mol Alkali auf 1 Mol Säure umschlägt[935]) (über Indikatorenumschläge in Überjodsäurelösungen vgl. auch[982, 983])).

Dementsprechend verhält sich auch das Mononatriumperjodat hinsichtlich seiner Leitfähigkeit ganz wie ein binäres Neutralsalz; nach Walden[928]) ist $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 11{,}3$ bei 25^0.

Salze der Überjodsäure, Perjodate. Wie alle mehrbasischen Säuren, deren Wasserstoffatome z. T. nur in sehr geringem Grade zur Ionisation befähigt sind, neigt die Überjodsäure in hohem Maße dazu, ihre Sättigungskapazität durch Wasserabspaltung und durch Selbstkomplexbildung zu vermindern und auf diese Weise — im Sinne der Theorie von Abegg und Bodländer — ihre Säurenatur zu verstärken. Infolgedessen ist die Mannigfaltigkeit der Salztypen, die sich bei den Perjodaten finden, eine überaus große. Da keiner der häufigeren Typen besonders bevorzugt zu sein scheint und überdies bei zahlreichen wasserhaltigen Salzen bisher keine Entscheidung darüber gefällt werden konnte, ob sie als neutrales, kristallwasserhaltiges Salz einer der Anhydrosäuren, oder als saures Salz einer wasserhaltigen Säure aufzufassen sind (z. B. $Ag_4J_2O_9 \cdot H_2O$ oder Ag_2HJO_5), findet man in der älteren Literatur vielfach die Frage behandelt, welches eigentlich die „normale Überjodsäure" sei (Blomstrand[988]), Thomsen[979]), L. Meyer[985]), Bassarow[980]), Rammelsberg[986]), Ritter[987]), Graham-Otto[991])). Diese Frage hat heute ihre prinzipielle Bedeutung verloren, und auf eine Wiedergabe jener Diskussion kann daher verzichtet werden. Je nach der zugrunde gelegten Konstitutionsauffassung sind die Perjodate verschieden formuliert, systematisiert und benannt worden.

Im folgenden sollen nur die wichtigsten und bestcharakterisierten wasserfreien Typen angeführt werden:

1) $Me^I_5JO_6$ Salze der Orthoüberjodsäure,
2) $Me^I_3JO_5$ „ „ Mesoüberjodsäure,
3) $Me^I_4J_2O_9$ „ „ Pyroüberjodsäure,
4) Me^IJO_4 „ „ Metaüberjodsäure.

Außerdem sind noch zwei Salze vom Typus $Me^{II}_4J_2O_{11}$ bekannt; da es sich aber in diesen Fällen nur um Salze des Kupfers[993]) und Quecksilbers[986]) handelt und Analoga fehlen, liegt es sehr nahe, sie als basische Pyroperjodate, $Me^{II}_2J_2O_9 \cdot 2Me^{II}O$, aufzufassen.

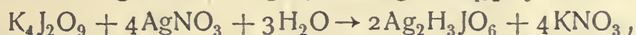
Prinzipiell bestände natürlich auch die Möglichkeit, z. B. die Orthoperjodate vom Typus $Me^I_5JO_6$ auf die Metasäure zurückzuführen, sie also als Verbindungen von Metajodat mit Metallbase anzusehen. Diese Annahme ist auch in der Tat gemacht worden und fand z. B. in der stark alkalischen

Reaktion von Lösungen, die 2 bis 5 Mol Alkali auf 1 Mol Überjodsäure enthalten, eine Stütze (Walden[928]). Man kann dies aber auch ungezwungen als starke Hydrolyse der als fünfwertige Säure nur sehr schwachen Überjodsäure deuten und an dem Orthoperjodattypus festhalten. Dafür spricht die große Stabilität der Schwermetallsalze dieses Typus. So entsteht z. B. das Salz Ag_5JO_6 nach Rosenheim und Liebknecht[932]) aus allen anderen Silberperjodaten durch Einwirkung von Wasser oder Ammoniak und bildet sich stets bei der doppelten Umsetzung von Natriumperjodaten mit Silbernitrat. Besonders deutlich kommt aber die fünfbasische Natur der Überjodsäure zum Ausdruck, wenn sie sich durch Komplexbildung mit Säuren der 6. Gruppe (s. S. 515) verstärkt. Diese Säuren liefern sogar stabile Alkalisalze, in denen sich Na : J wie 5 : 1 verhält.

Die Zahl der oben angeführten Salztypen wird noch erheblich dadurch vermehrt, daß zahlreiche wasserhaltige Verbindungen existieren. Auf die Schwierigkeit, welche diese Salze einer rationellen Klassifikation bereiten, ist bereits oben hingewiesen worden.

Nach Kimmins[984a]) sollen gewisse Anzeichen dafür bestehen, daß der Wassergehalt der Salze an ihrem konstitutiven Aufbau in wechselnder Weise Anteil nimmt und auch die Art der Ionenbildung bei der Auflösung der Salze — zum mindesten vorübergehend — beeinflußt. So sollen durch Lösungen von $K_4J_2O_9$ aus Lösungen von Schwermetallsalzen andere Verbindungen gefällt werden als durch $Na_2H_3JO_6$; wäre letzteres als $Na_4J_2O_9 \cdot 3H_2O$ aufzufassen, so könnte man jene verschiedenen Fällungswirkungen schwer erklären. Ein näherer Einblick in die Untersuchung von Kimmins lehrt jedoch, daß in der überwiegenden Mehrzahl der untersuchten Fälle beide Alkalisalze die gleichen Fällungsreaktionen geben und im wesentlichen nur in einem einzigen Falle, beim Nickelsalz, ein verschiedenes Verhalten festgestellt werden konnte.

Im allgemeinen scheint auch der Übergang zwischen den verschiedenen Salzreihen ziemlich glatt zu erfolgen; so reagiert $K_4J_2O_9$ mit Silbernitrat nach



$$K_4J_2O_9 + 4AgNO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Ag_2H_3JO_6 + 4KNO_3,$$

also gerade so, wie wenn es sich in $K_2H_3JO_6$ umgewandelt hätte. Kochen mit Salpetersäure wirkt wasser- und basenentziehend und führt Pyro-, Ortho- und Mesoperjodate in Metasalze über (Kimmins[984])).

Solange daher nicht ein physikochemisches Studium der Perjodatlösungen das Gegenteil lehrt, wird man ihren konstitutiven Zustand als durch das Verhältnis Base : Säure gegeben ansehen müssen; wahrscheinlich stellen die Lösungen Gleichgewichte verschieden hydratisierter und polymerisierter Ionenarten dar, wie z. B. die Boratlösungen, aber diese Gleichgewichte stellen sich momentan ein und verschieben sich sofort, wenn eine Ionenart infolge Schwerlöslichkeit eines Salzes der Lösung entzogen wird, so daß man durch Fällungsreaktionen nur die Existenz, nicht aber das Vorherrschen einer Ionenart beweisen kann.

Zusammenstellungen der bekannten Perjodate, Angaben über ihre Darstellung usw. s. bei Rammelsberg[986]), Graham-Otto[991]).

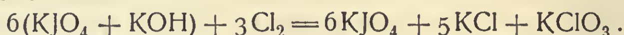
Die Salze der Überjodsäure sind fast alle in Wasser wenig oder sehr schwer löslich, wodurch sie sich von den Perchloraten unterscheiden. In Salpetersäure sind sie leicht löslich (vgl. jedoch oben), in Salzsäure zersetzen sie sich. Beim Glühen hinterlassen sie unter Sauerstoffentwicklung ein Gemenge von Jodiden mit Metalloxyd oder nur Jodid[635, 990]).

Das chemische Verhalten der Überjodsäure und der Perjodate, das in quantitativer Beziehung durch die im Kapitel „Energetik der Jodsauerstoffverbindungen" gegebenen Beziehungen (S. 522) definiert ist, wird im Zusammenhange mit den übrigen Reaktionen der verschiedenen Oxydationsstufen des Jods in wässeriger Lösung S. 552 besprochen; hier seien nur einige spezielle Reaktionen angeführt.

Wässerige Lösungen von Überjodsäure geben mit Zn ZnO und J (zum Unterschiede von JO_3', das zu J' reduziert wird), mit Fe Fe_3O_4 und J, mit Cu $Cu(JO_3)_2$ [976]). Andere Metalle, wie Hg, Pb und Sn, werden nur wenig angegriffen.

In gewissen Beziehungen verhalten sich Lösungen der Überjodsäure und ihrer Salze wie Verbindungen von JO_3' mit aktivem Sauerstoff, Ozon, das sich in der Tat aus Lösungen der Säure bei längerem Stehen — aus frisch bereiteten aber selbst nicht beim Kochen (Rammelsberg [986]), Walden [928])) —, reichlicher aus Lösungen von KJO_4, $Na_2H_3JO_6$ unter Hinterlassung von JO_3' entwickelt [986]). Diese Zersetzung wird durch Akzeptoren, wie KJ, beschleunigt [1296]). Wasserstoffsuperoxyd ist in wässerigen Lösungen der Säure nicht enthalten [1438]).

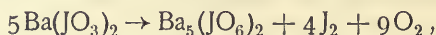
m-Perjodate werden durch Cl oder J nicht angegriffen. Dagegen verhalten sich o- und Mesoperjodate wie Gemenge der m-Perjodate mit Alkali, reagieren daher nach:



$$6(KJO_4 + KOH) + 3Cl_2 = 6KJO_4 + 5KCl + KClO_3\,.$$

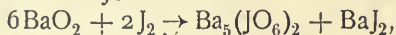
Darstellung der überjodsauren Salze. 1. Auf trockenem Wege:

Allgemein entstehen Perjodate beim Glühen von Jodaten der Erdalkali- und zahlreicher Schwermetalle (Rammelsberg [631, 631a]), Giolitti [993])) nach der Gleichung



$$5Ba(JO_3)_2 \rightarrow Ba_5(JO_6)_2 + 4J_2 + 9O_2\,,$$

ferner beim schwachen Glühen eines Gemenges von Na_2O_2 mit Jod [1285]) oder von BaO_2 mit BaJ_2 oder mit Jod nach



$$6BaO_2 + 2J_2 \rightarrow Ba_5(JO_6)_2 + BaJ_2,$$

oder beim Erhitzen von BaJ_2 im Luftstrom bis zum Aufhören der Jodentwicklung nach



$$5BaJ_2 + 6O_2 \rightarrow Ba_5(JO_6)_2 + 4J_2$$

(Rammelsberg [986])). In ähnlicher Weise entstehen Perjodate auch beim Überleiten von Joddämpfen über erhitzte Carbonate und Oxyde [992]), nicht aber aus Sauerstoff und erhitzten Jodaten [890]). Auch bei Einwirkung von Jod auf geschmolzenes $AgNO_3$ soll Perjodat gebildet werden [423]).

2. In Lösung:

Die allgemein gebräuchliche Darstellungsmethode beruht auf der Oxydation der Jodate in alkalischer Lösung durch freies Chlor (Magnus und Ammermüller [989])). Sie vollzieht sich nach [986, 989]):



$$KJO_3 + 2KOH + Cl_2 \rightarrow KJO_4 + 2KCl + H_2O\,.$$

Aus KJO_3 erhält man hierbei KJO_4, aus $NaJO_3$ das wasserhaltige $Na_2H_3JO_6$. Fairley [994]) und Rognes und Gerngroß [995]) empfehlen die Oxydation durch einen Überschuß von Hypochlorit.

Zur elektrolytischen Darstellung von Überjodsäure und Perjodaten wird nach E. Müller [998]) und E. Müller und Friedberger [999]) eine 50 proz. Jodsäurelösung in einem Tondiaphragma als Anodenflüssigkeit und 2n H_2SO_4 als Kathodenflüssigkeit verwendet. Kathode ist ein Platinblech, Anode ein mit PbO_2 überzogenes Bleirohr, das gekühlt werden kann. Strom-

dichte 0,8 Amp./dm^2, Spannung 1 bis 3 Volt, Temperatur 8 bis 9°. Bei der Darstellung von Perjodaten in alkalischer Lösung verwendet man eine gesättigte Jodatlösung, die 4 Proz. NaOH enthält. Ausbeute 25 Proz. Das Kaliumsalz scheidet sich als KJO_4, das Natriumsalz als $Na_2H_3JO_6$ aus. Niedere Stromdichte und tiefe Temperatur begünstigen die Ausbeute; als Kathodenraum dient eine kleine Pukallsche Zelle.

Eine bedeutende Steigerung der Ausbeute läßt sich nach E. Müller[1000]), ebenso wie bei der Jodatdarstellung, unter Weglassung des Diaphragmas durch Zusatz von etwas K_2CrO_4-Lösung zur Elektrodenflüssigkeit erreichen. Die Anode kann aus Platin oder Blei bestehen. Stromdichte 5 Amp./dm^2, Spannung 2,95 bis 3,30 Volt. PbO_2-Elektroden begünstigen die Perjodatbildung katalytisch. Auch durch andere Stoffe wird sie beschleunigt, so durch Cl′, SO_4'' und ClO_4' (E. Müller[1000a])).

Komplexverbindungen der Überjodsäure (Blomstrand[969, 969a]), Rosenheim und Liebknecht[932])). Analog der Jodsäure geht auch die Überjodsäure mit Anhydriden sechswertiger Elemente Doppelverbindungen ein, die deutlich den fünfbasischen Charakter der Überjodsäure zeigen.

Es existieren zwar keine Verbindungen dieser Art mit Chrom- oder Schwefelsäure, wohl aber mit Molybdän- und Wolframsäure. Sie sind im Sinne der Wernerschen Auffassung als Heteropolysäuren bzw. als deren Salze aufzufassen und von dem Säurehydrat mit dem zentralen J-Atom $H_5[JO_6]$ durch Ersatz der O-Atome durch Metallsäureanionen: $(MoO_4)''$ oder $(WoO_4)''$ abzuleiten; ihren Grenztypen kommt somit die Formel $X_5[J(MoO_4)_6]$ zu (Rosenheim[1406])). Es lassen sich drei Reihen unterscheiden:

1. a) Hexamolybdatoperjodate: $5R_2O \cdot J_2O_7 \cdot 12MoO_3$,
   b) Hexawolframatoperjodate: $5R_2O \cdot J_2O_7 \cdot 12WO_3$,
2. Tetramolybdatoperjodate: $4R_2O \cdot J_2O_7 \cdot 8MoO_3$,
3. a) Monomolybdatoperjodate $3R_2O \cdot J_2O_7 \cdot 2MoO_3$,
   b) Monowolframatoperjodate: $3R_2O \cdot J_2O_7 \cdot 2WO_3$,

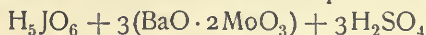
wo R ein einwertiges Alkalimetall ist.

Zu ihrer Darstellung wird Perjodat oder die freie Säure mit der nötigen Menge Basis und dem Metalloxyd in wässeriger Lösung erhitzt. Während beide Komponenten für sich in Wasser fast unlöslich sind, tritt in Gegenwart beider bei gelinder Erwärmung und gehörigem Umschütteln rasch Lösung ein.

1. Hexaverbindungen.

a) Hexamolybdatoperjodate.

Die zugrunde liegende Säure: $5H_2O \cdot J_2O_7 \cdot 12MoO_3$, die Hexamolybdatoüberjodsäure, ist vielleicht in der durch Eindampfen einer Lösung aus



$$H_5JO_6 + 3(BaO \cdot 2MoO_3) + 3H_2SO_4$$

gewonnenen festen, nicht kristallinischen Masse enthalten. Aufzählung und Beschreibung der isolierten Komplexsalze $5R_2O \cdot J_2O_7 \cdot 12MoO_3$ s. bei Blomstrand[969a]).

Nach Rosenheim und Liebknecht[932]) weisen Leitfähigkeitsbestimmungen am Natriumsalz deutlich darauf hin, daß in den vollständig gesättigten Komplexverbindungen die Überjodsäure wirklich fünfbasisch ist; es ist $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 53$ bei 25°. Überführungsversuche beweisen, daß das gelöste Salz ein komplexes, Molybdän und Überjodsäure enthaltendes Anion besitzt.

b) Hexawolframatoperjodate. Rosenheim und Liebknecht[932]) stellten das Natriumsalz durch Versetzen von sodahaltiger Lösung des Dinatriumperjodats mit frisch gefällter Wolframsäure her. Durch doppelte Umsetzung mit den entsprechenden Chloriden wurden aus dem Natriumsalz u. a. die Salze des Kaliums, Bariums und Strontiums gewonnen. Auch hier handelt es sich, wie durch Leitfähigkeitsmessungen bewiesen wurde, um Neutralsalze einer fünfbasischen Säure.

2. Tetramolybdatoperjodate. Nur das Ammoniumsalz:

$$4(NH_4)_2O \cdot J_2O_7 \cdot 8\,MoO_3 \cdot 7\,H_2O$$ (Blomstrand[969a]))

ist bekannt.

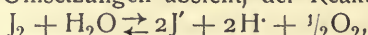
3. a) Monomolybdatoperjodat. Blomstrand stellte ein Natrium-Ammoniumsalz von der Formel $2(NH_4)_2O \cdot Na_2O \cdot J_2O_7 \cdot 2\,MoO_3 \cdot 8\,H_2O$ dar.

b) Monowolframatoperjodate. Die Salze deuten auf Tribasizität der zugrunde liegenden komplexen Überjodsäure. Bekannt sind ein Trinatrium- und ein Diammoniummononatriumsalz (Rosenheim und Liebknecht).

Verbindung der Perjodate mit Fluorwasserstoff: $2\,CsJO_4 \cdot 3\,HF \cdot H_2O$, Cäsiumfluoroperjodat (Weinland und Köppen[967])). Es liegt nahe, dieses Salz in Analogie zu den Fluorojodaten als ein fluorsubstituiertes Perjodat aufzufassen: $2[2\,CsJO_4 \cdot 3\,HF \cdot H_2O] = CsJO_4 \cdot 3\,CsJO_3F_2 \cdot 5\,H_2O$.

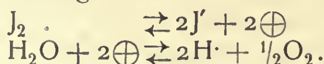
Energetik der Jodsauerstoffsäuren.

Das Gleichgewicht zwischen Jod, Sauerstoff und Wasser folgt, wenn man zunächst von anderen Umsetzungen absieht, der Reaktionsgleichung



$$J_2 + H_2O \rightleftarrows 2J' + 2H^{\cdot} + {}^1/_2 O_2,$$

deren Gleichgewichtskonstante $K_{J_2 \rightarrow O_2}$ sei, und die sich in die beiden elektrochemischen Teilreaktionen zerlegen läßt:



$$J_2 \rightleftarrows 2J' + 2\oplus$$
$$H_2O + 2\oplus \rightleftarrows 2H^{\cdot} + {}^1/_2 O_2.$$

Die freie Energie, mit der die Gesamtreaktion von links nach rechts verläuft, falls J_2, J' und $H^{\cdot}$ in der Lösung in der Konzentration 1 und Sauerstoff von 1 Atm. Druck vorhanden sind, steht daher mit den Normalpotentialen von Jod in Jodidlösung (+ 0,63 Volt) und Sauerstoff in $H^{\cdot}$-Lösung (+ 1,23 Volt) in der Beziehung

$$RT \ln K_{J_2 \rightarrow O_2} = 2F(0{,}63 - 1{,}23) \text{ Voltcoulombs},$$

und es ist daher bei 25°

$$\log K_{J_2 \rightarrow O_2} = \frac{0{,}63 - 1{,}23}{0{,}0295} = -20{,}3.$$

Die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer im Gleichgewicht müssen daher der Bedingung entsprechen

$$K_{J_2 \rightarrow O_2} = \frac{[J']^2 [H^{\cdot}]^2 \sqrt{p_{O_2}}}{[J_2]} = 10^{-20{,}3} \quad \text{(bei 25°)}.$$

(Die entsprechenden Gleichgewichte für Chlor ($[Cl_2] = 1$ Mol/l) und Brom berechnen sich zu

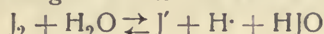
$$K_{Cl_2 \rightarrow O_2} = 10^{5{,}4}$$
$$K_{Br_2 \rightarrow O_2} = 10^{-4{,}4}.)$$

Für Lösungen, die an festem Jod gesättigt sind, ist die Rechnung mit dem entsprechenden Jodpotential (+ 0,54 Volt) durchzuführen, und man erhält dann

$$K_{J_2\,\text{fest} \rightarrow O_2} = [J']^2 [H^\cdot]^2 \sqrt{p_{O_2}} = 10^{-23,4}.$$

Das Gleichgewicht liegt somit in saurer Lösung völlig auf seiten des Jods, und dieses wird erst aus etwa 0,01 n-alkalischen Lösungen Sauerstoff von 1 Atm. entwickeln können.

Die Hydrolyse des Jods bleibt indessen auf obige, zu den stabilsten und endgültigen Reaktionsprodukten führende Gleichung nicht beschränkt. Sie führt vielmehr gleich der der beiden anderen Halogene zu einer Reihe von Zwischenstufen, deren wichtigste durch die beiden Gesamtgleichungen



$$J_2 + H_2O \rightleftarrows J' + H^\cdot + HJO$$

und



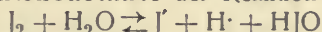
$$3J_2 + 3H_2O \rightleftarrows 5J' + 6H^\cdot + JO_3'$$

gegeben sind; die Kenntnis der bezüglichen Hydrolysengleichgewichte erlaubt die Ermittlung der betreffenden elektrolytischen Potentiale. In diesem Sinne sei zunächst die

unterjodige Säure

energetisch definiert.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



$$J_2 + H_2O \rightleftarrows J' + H^\cdot + HJO$$

wurde von Bray[1382]) aus den S. 369 erwähnten Leitfähigkeitsbestimmungen an gesättigten Lösungen von Jod in Wasser und NaCl-Lösung unter Berücksichtigung der Trijodionbildung zu

$$K_{J_2 \rightarrow HJO} = \frac{[H^\cdot][J'][HJO]}{[J_2]} = 3 \cdot 10^{-13} \qquad (\text{bei } 25^0)$$

ermittelt. (Die entsprechenden Hydrolysenkonstanten für Chlor und Brom sind $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ (Jakowkin) und $5{,}2 \cdot 10^{-9}$ (Bray)).

Der Wert ist um einige Zehnerpotenzen niedriger als er auf Grund vorläufiger Versuche und Annahmen von Sammet[271, 277]) geschätzt wurde, stimmt aber vorzüglich überein mit der von Skrabal[1410]) auf gänzlich unabhängigem, kinetischem Wege aus den Gesetzen der Jodatbildung (vgl. S. 529) rechnerisch ermittelten Konstante für das Jod-Jodhydroxydgleichgewicht, deren Wert auch nach dieser Methode zwischen 10^{-12} und 10^{-13} gefunden wurde.

Schreibt man die Hydrolysengleichung für alkalisches Medium in der Form



$$J_2 + OH' \rightleftarrows J' + HJO,$$

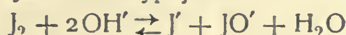
so folgt, da

$$[H^\cdot][OH'] = 0{,}83 \cdot 10^{-14} \text{ (Kanolt[1413]))} \qquad (\text{bei } 25^0),$$

für das Gleichgewicht

$$K'_{J_2 \rightarrow HJO} = \frac{[J'][HJO]}{[J_2][OH']} = 3{,}6 \cdot 10^1 \qquad (\text{bei } 25^0).$$

Über die Stärke der unterjodigen Säure ist zurzeit nichts bekannt; sie ist sicherlich um vieles schwächer als unterbromige Säure und hat wohl sogar Basencharakter (vgl. S. 457). Mangels zahlenmäßiger Kenntnis ist daher das Gleichgewicht zwischen Jod und Hypojodit



$$J_2 + 2OH' \rightleftarrows J' + JO' + H_2O$$

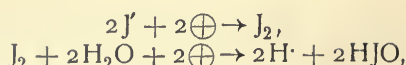
vorläufig nicht ermittelbar.

Das Oxydationspotential der unterjodigen Säure mit Jod als Reduktionsprodukt ergibt sich in Zusammenhalt mit dem Jodion-Jod-Potential



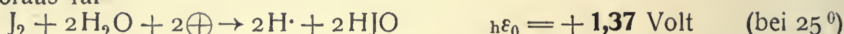
$$2J' + 2\oplus \rightarrow J_2 \qquad {}_h\varepsilon_0 = +0{,}63 \text{ Volt}$$

durch die Zerlegung des Hydrolysenvorganges in die Teilreaktionen



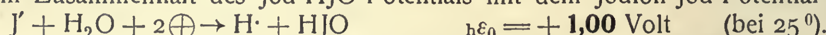
$$2\,J' + 2\oplus \rightarrow J_2,$$
$$J_2 + 2\,H_2O + 2\oplus \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,HJO,$$

woraus für



$$J_2 + 2\,H_2O + 2\oplus \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,HJO \qquad {}_h\varepsilon_0 = +\mathbf{1{,}37}\ \text{Volt} \qquad (\text{bei } 25^0)$$

folgt, wobei wiederum als Einheit der Jodkonzentration 1 Mol/l angenommen ist. Ist das Reduktionsprodukt nicht Jod, sondern Jodion, so ergibt sich aus dem Zusammenhalt des Jod-HJO-Potentials mit dem Jodion-Jod-Potential für

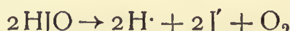


$$J' + H_2O + 2\oplus \rightarrow H^{\cdot} + HJO \qquad {}_h\varepsilon_0 = +\mathbf{1{,}00}\ \text{Volt} \qquad (\text{bei } 25^0).$$

(Für Chlor [1 Mol/l] sind die entsprechenden Oxydationspotentiale + 1,59 und + 1,49 Volt, für Brom + 1,59 und + 1,35 Volt.)

Für letzteres Potential liegt auch eine experimentelle Messung E. Müllers[1096]) vor, die zwar der Natur der Sache nach nur zu einem unteren Grenzwert führen kann (${}_h\varepsilon_0 > 0{,}89$ Volt), sich aber mit dem theoretischen Werte gut verträgt; über qualitative Messungen vgl. auch Bancroft[1030]), Gore[1060]).

Die Stärke von HJO als Oxydationsmittel läßt sich auch durch den potentiellen Sauerstoffdruck darstellen, der beim Zerfallen der unterjodigen Säure



$$2\,HJO \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,J' + O_2$$

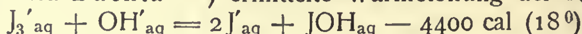
auftreten sollte und sich aus den Oxydationspotentialen oder den Gleichgewichtskonstanten berechnen läßt. Man erhält für Einheitskonzentrationen an HJO, H· und J' den Gleichgewichtsdruck

$$p_{O_2} = 10^{-15{,}6}\ \text{Atm.}$$

(Die entsprechenden Sauerstoffdrucke von HClO und HBrO sind 10^{19} bzw. $10^{8{,}1}$ Atm.)

Die Oxydationspotentiale von Hypojodition sind wegen der Unkenntnis der Stärke der unterjodigen Säure zurzeit nicht bestimmbar.

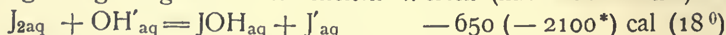
Zur Thermochemie der unterjodigen Säure liegt experimentell die von Skrabal und Buchta[1480]) ermittelte Wärmetönung der Reaktion:



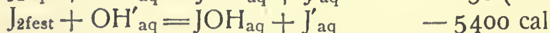
$$J_3'{}_{aq} + OH'_{aq} = 2\,J'_{aq} + JOH_{aq} - 4400\ \text{cal}\ (18^0)$$

vor. Die Bildung der unterjodigen Säure erfolgt also unter Abkühlung, über die sich aber alsbald die von der Jodatbildung herstammende Temperaturerhöhung überlagert. Ähnliche Verhältnisse hat Berthelot[416]) bei Bildung von JOH aus festem Jod und Lauge beobachtet.

Mit Hilfe der Wärmetönung des Trijodiongleichgewichts (vgl. S. 441) ergibt sich aus obiger Angabe in hinreichender Übereinstimmung mit den von Skrabal[1410]) auch rechnerisch aus dem Temperaturkoeffizienten des Unterjodigsäuregleichgewichts ermittelten Werten (mit * bezeichnet):



$$J_{2aq} + OH'_{aq} = JOH_{aq} + J'_{aq} \qquad -650\ (-2100^*)\ \text{cal}\ (18^0)$$



$$J_{2fest} + OH'_{aq} = JOH_{aq} + J'_{aq} \qquad -5400\ \text{cal}$$



$$J_{2aq} + H_2O = JOH_{aq} + J'_{aq} + H^{\cdot}_{aq} - 14400\ (-15800^*)\ \text{cal},$$

ferner für die Bildungswärme der unterjodigen Säure aus ihren Elementen



$$H + J_{fest} + O + aq = HJO_{aq} + 34800\ \text{cal},$$

und für die Wärmetönung bei der Bildung aus Sauerstoff und gelöstem HJ



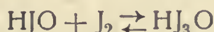
$$2\,HJ_{aq} + O_2 = 2\,HJO_{aq} + 43200\ \text{cal}.$$

Gegenüber dieser letztangeführten Änderung an Gesamtenergie berechnet sich die Affinität (freie Energie) dieses Vorgangs aus dem Oxydationspotential bei 25⁰ für Sauerstoff von Atmosphärendruck und Einheitskonzentration der übrigen Reaktionsteilnehmer zu +21300 cal, oder allgemein zu

$$A_{25} = +21300 + 2720 \log \frac{[H^{\cdot}]\,[J']}{[HJO]}\ \text{cal}.$$

Über die chemischen Schlüsse, die sich aus der Energetik der unterjodigen Säure folgern lassen vgl. Kretzschmar[1002]).

Bezüglich der Energetik des Trijodhydroxyds HJ_3O (vgl. S. 459) sei bemerkt, daß seine Dissoziationskonstante $\frac{[HJO]\,[J_2]}{[HJ_3O]}$ gemäß dem Anlagerungsgleichgewichte



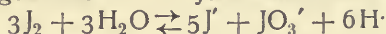
$$HJO + J_2 \rightleftarrows HJ_3O$$

von der gleichen Größenordnung (10^{-3}) sein dürfte wie die des Trijodions (Skrabal[1394])).

Das energetische Verhalten der

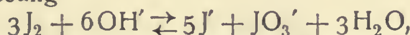
Jodsäure und des **Jodations**

folgt aus dem Gleichgewichte der zu Jodat führenden Hydrolyse



$$3J_2 + 3H_2O \rightleftarrows 5J' + JO_3' + 6H^{\cdot}$$

oder in alkalischer Lösung



$$3J_2 + 6OH' \rightleftarrows 5J' + JO_3' + 3H_2O,$$

das sowohl auf chemisch-analytischem Wege (Luther und Sammet[271, 277]), Abel[1414])), als auf elektromotorischem[271, 277]) und kinetischem Wege (Skrabal[1394, 1410])) ermittelt wurde.

Die analytische Festlegung des Gleichgewichts

$$K = \frac{[H^{\cdot}]^6\,[J']^5\,[JO_3']}{[J_2]^3}$$

erfordert die Kleinhaltung der Konzentration entweder der Jodionen oder der $H^{\cdot}$-Ionen; dies wurde von Luther und Sammet durch Verwendung von Silbersalzen, von Abel[1414]) durch Zusatz von Natriumacetat zu wässerigen Jodlösungen erreicht. Auf diese Weise ergab sich

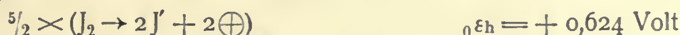
für Zimmertemperatur	(18° C)	$K = 3{,}8 \cdot 10^{-49}$	Abel,
„	25° C	$2{,}8 \cdot 10^{-47}$	Luther u. Sammet,
„	60° C	$5{,}15 \cdot 10^{-42}$	„ „

wobei die einzelnen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer in sehr weitem Umfange variiert wurden; in den beiden letzten Fällen wurde das Gleichgewicht von beiden Seiten, bei 18° nur von der Jodseite her erreicht.

(Die entsprechenden Konstanten für die Hydrolyse von Chlor zu Chlorat und von Brom zu Bromat [25°] sind von der Größenordnung 10^{-5} und 10^{-33}.)

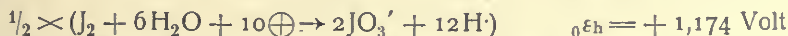
Die Gleichgewichtslage wird durch die Gegenwart von Neutralsalzen nicht beeinflußt (Abel[1414])).

Auf elektromotorischem Wege ergibt sich das Jod-Jodatgleichgewicht durch Zerlegung des Hydrolysenvorgangs in die beiden elektrochemischen Teilreaktionen



$$\tfrac{5}{2} \times (J_2 \rightarrow 2J' + 2\oplus) \qquad {}_0\varepsilon_h = +0{,}624 \text{ Volt}$$

und



$$\tfrac{1}{2} \times (J_2 + 6H_2O + 10\oplus \rightarrow 2JO_3' + 12H^{\cdot}) \qquad {}_0\varepsilon_h = +1{,}174 \text{ Volt}$$

(vgl. f. S.), woraus für die Affinität der Hydrolyse bei Einheitskonzentration sämtlicher Reaktionsteilnehmer

$$RT\ln K = 5F\,(0{,}624 - 1{,}174)$$

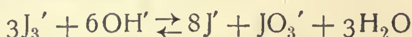
folgt, und mithin

$$\log K = -\frac{5 \times 0{,}55}{0{,}059} = -46{,}52,$$

$$K = 3{,}0\,(\pm 1{,}2)\,10^{-47} \qquad \text{(bei } 25^0\text{)},$$

in vollständiger Übereinstimmung mit dem auf chemischem Wege gefundenen Werte.

Schließlich wurde auf kinetischem Wege das Hydrolysengleichgewicht von Skrabal[1394]) bestimmt, auf Grund einer Überlegung, der zufolge sich die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



$$3J_3' + 6OH' \rightleftarrows 8J' + JO_3' + 3H_2O$$

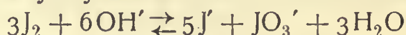
ausdrücken läßt als Quotient der Geschwindigkeitskoeffizienten der von Trijodion über J_3O_2' zu Jodat und der von Jodat und Jodion über J_3O_2' zu Jod führenden Reaktionen (vgl. S. 530):

$$\frac{[JO_3'][J']^8}{[J_3']^3[OH']^6} = \frac{\left(\frac{d[JO_3']}{dt}\right)_{[OH']=[J_3']=[J']=1}}{-\left(\frac{d[JO_3']}{dt}\right)_{[JO_3']=[J']=[OH']=1}} = \frac{0{,}5 \cdot 10^{11}}{1{,}3 \cdot 10^{-18}} = 4 \cdot 10^{28} \quad (\text{bei } 25^0);$$

unter Zuziehung des Trijodiongleichgewichts und Ersatz der OH'-Ionen durch H·-Ionen ergibt sich hieraus gleichfalls, in runden Zahlen,

$$K = \frac{[H^\cdot]^6 [J']^5 [JO_3']}{[J_2]^3} = 10^{-47} \quad (\text{bei } 25^0).$$

Das Gleichgewicht Jod-Jodat in alkalischer Lösung



$$3J_2 + 6OH' \rightleftarrows 5J' + JO_3' + 3H_2O$$

berechnet sich unter Zugrundelegung von

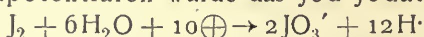
$$[H^\cdot][OH'] = 0{,}83 \cdot 10^{-14} \quad (\text{Kanolt}) \qquad (\text{bei } 25^0)$$

zu

$$K' = \frac{[J']^5 [JO_3']}{[J_2]^3 [OH']^6} = 8 \cdot 10^{37}.$$

Das Jod-Jodatgleichgewicht liegt also in saurer Lösung praktisch ganz auf seiten des Jods, in alkalischer Lösung ganz auf seiten des Jodats.

Von den Jodatpotentialen wurde das Jod-Jodatpotential



$$J_2 + 6H_2O + 10\oplus \rightarrow 2JO_3' + 12H^\cdot$$

von Luther und Sammet[271, 277]) direkt gemessen, und zwar an indifferenter Elektrode in jodgesättigten Jodsäurelösungen; es stellte sich in der Kette



$$(Pt) \mid J_2, HJO_3 \mid KCl \mid KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

gut ein und zeigte den Konzentrationsgang, der für den potentialbestimmenden Vorgang zu erwarten war:

$$\varepsilon = {}_0\varepsilon + \frac{RT}{10F} \ln \frac{[JO_3']^2 [H^\cdot]^{12}}{[J_2]};$$

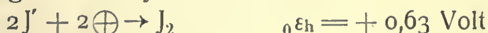
bezogen auf die Wasserstoffelektrode ergab sich das Normalpotential (für die Konzentration 1 Mol J_2/lit) bei 25^0 im Mittel zu

$${}_0\varepsilon_h = +\mathbf{1{,}17} \text{ Volt}.$$

Für Sättigung an festem Jod ist das Normalpotential um etwa 2 Zentivolt höher, also

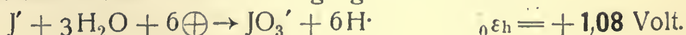
$${}_0\varepsilon_h = +\mathbf{1{,}19} \text{ Volt}.$$

In Verbindung mit dem Jodion-Potential



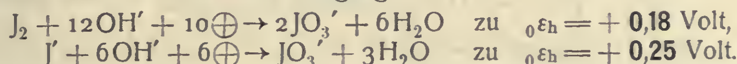
$$2J' + 2\oplus \rightarrow J_2 \qquad {}_0\varepsilon_h = +0{,}63 \text{ Volt}$$

berechnet sich hieraus für den Vorgang



$$J' + 3H_2O + 6\oplus \rightarrow JO_3' + 6H^\cdot \qquad {}_0\varepsilon_h = +\mathbf{1{,}08} \text{ Volt}.$$

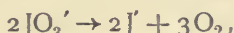
Die Berechnung des Oxydationspotentials für undissoziierte HJO_3 kann hier — im Gegensatze zur unterjodigen Säure — unterbleiben, da Jodsäure als starke Säure etwa ebenso weitgehend dissoziiert ist, wie ihre Salze. Hingegen sind die Oxydationspotentiale in alkalischer Lösung von Interesse; diese berechnen sich für die beiden Vorgänge



$$J_2 + 12OH' + 10\oplus \rightarrow 2JO_3' + 6H_2O \quad \text{zu} \quad {}_0\varepsilon_h = + 0{,}18 \text{ Volt},$$
$$J' + 6OH' + 6\oplus \rightarrow JO_3' + 3H_2O \quad \text{zu} \quad {}_0\varepsilon_h = + 0{,}25 \text{ Volt}.$$

Potentialmessungen mehr qualitativer Natur rühren von E. Müller[1095]) und von Bancroft[1030]) her.

Der potentielle Sauerstoffdruck beim Übergange von gelöstem Jodat zu Jodid



$$2JO_3' \rightarrow 2J' + 3O_2,$$

der gleich den Oxydationspotentialen ein Maß für die Stärke des Oxydationsmittels ist, berechnet sich aus den Potentialen oder den Gleichgewichtskonstanten für Einheitskonzentrationen an Jodat- und Jodion zu

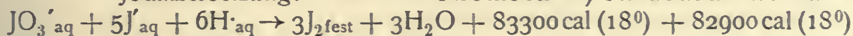
$$p_{O_2} = 10^{-10} \text{ Atm.}$$

(Die entsprechenden Drucke für Chlorat und Bromat sind 10^{14} und 10^{13} Atm.)

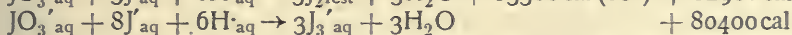
Zur Thermochemie der Jod-Jodat-Reaktion liegen sowohl direkte kalorimetrische (Berthelot, Thomsen, Skrabal und Buchta[1480])), als indirekte statische (Luther und Sammet[271, 277])) und kinetische Bestimmungen (Skrabal[1394])) vor. Die letzteren folgen nach der van't Hoffschen Formel einerseits aus dem Temperaturkoeffizienten des Jod-Jodat-Gleichgewichts zwischen 25° und 60°, andererseits aus den Temperaturkoeffizienten der von Trijodion über J_3O_2' zu Jodat und von Jodat und Jodid über J_3O_2' zu Jod führenden, geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen.

Direkt wurden folgende Wärmetönungen thermochemisch gemessen:

Jodatzersetzung: Thomsen[881]) Skrabal u. Buchta[1480])



$$JO_3'{}_{aq} + 5J'_{aq} + 6H^{\cdot}_{aq} \rightarrow 3J_{2\,fest} + 3H_2O + 83300 \text{ cal } (18^0) \quad + 82900 \text{ cal } (18^0)$$

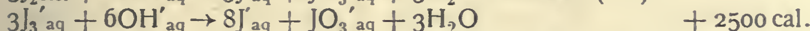


$$JO_3'{}_{aq} + 8J'_{aq} + 6H^{\cdot}_{aq} \rightarrow 3J_3'{}_{aq} + 3H_2O \quad + 80400 \text{ cal}$$

Jodatbildung: Berthelot[880])

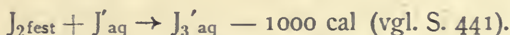


$$3J_{2\,fest} + 6OH'_{aq} \rightarrow 5J'_{aq} + JO_3'{}_{aq} + 3H_2O - 600 \text{ cal } (18^0)$$



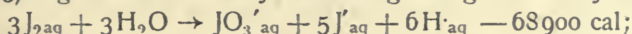
$$3J_3'{}_{aq} + 6OH'_{aq} \rightarrow 8J'_{aq} + JO_3'{}_{aq} + 3H_2O \quad + 2500 \text{ cal.}$$

Die paarweise Differenz dieser Wärmetönungen gibt (bei Benutzung des Thomsenschen Wertes) für die Trijodionbildung aus festem Jod übereinstimmend



$$J_{2\,fest} + J'_{aq} \rightarrow J_3'{}_{aq} - 1000 \text{ cal}$$ (vgl. S. 441).

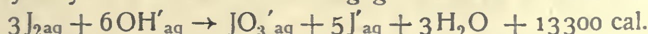
Unter Zugrundelegung der Lösungswärme des Jods bei 18° (—4800 cal; siehe S. 365) ergibt sich für die Jodatbildung aus gelöstem Jod



$$3J_{2\,aq} + 3H_2O \rightarrow JO_3'{}_{aq} + 5J'_{aq} + 6H^{\cdot}_{aq} - 68900 \text{ cal};$$

in guter Übereinstimmung hiermit folgt für diese Reaktion aus den Sammetschen[271, 277]) Gleichgewichtsversuchen —68400 cal (zwischen 18° und 60°); aus kinetischen Bestimmungen fand Skrabal[1410]) —63400 cal.

Die Hydrolyse in alkalischer Lösung gibt sonach die Wärmetönung

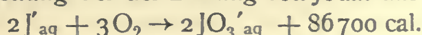


$$3J_{2\,aq} + 6OH'_{aq} \rightarrow JO_3'{}_{aq} + 5J'_{aq} + 3H_2O + 13300 \text{ cal.}$$

Aus der Bildungswärme der Jodsäure aus ihren Elementen

$H + J_{fest} + 3O + aq \rightarrow HJO_{3\,aq} + 55800$ cal (Thomsen[881]); vgl. S. 500)

folgt für die Wärmetönung bei der Bildung von Jodat aus Jodid und Sauerstoff

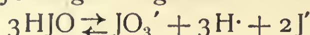


$$2J'_{aq} + 3O_2 \rightarrow 2JO_3'{}_{aq} + 86700 \text{ cal.}$$

Gegenüber dieser Änderung der Gesamtenergie berechnet sich die Affinität (freie Energie) dieses Vorgangs aus dem Oxydationspotential bei 25° für Sauerstoff von Atmosphärendruck und Einheitskonzentration der übrigen Reaktionsteilnehmer zu + 41000 cal oder allgemein zu

$$A_{25^0} = +41000 + 2720 \log \frac{[J']}{[JO_3']} \text{ cal.}$$

Aus dem Unterjodigsäure- und dem Jodatgleichgewicht ergibt sich für das Unterjodigsäure-Jodatgleichgewicht



$$3\,HJO \rightleftarrows JO_3' + 3\,H^{\cdot} + 2\,J'$$

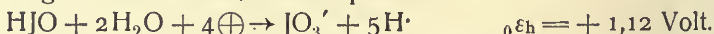
die Gleichgewichtskonstante in saurer Lösung

$$K = \frac{[H^{\cdot}]^3 [J']^2 [JO_3']}{[HJO]^3} = 10^{-9} \qquad \text{(bei } 25^0\text{)},$$

oder in alkalischer Lösung

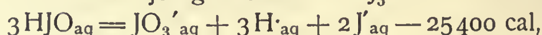
$$K' = \frac{[J']^2 [JO_3']}{[HJO]^3 [OH']^3} = 1{,}7 \cdot 10^{33}$$

und weiterhin das Oxydationspotential der Jodsäure (des JO_3'-Ions) mit unterjodiger Säure als Reduktionsprodukt



$$HJO + 2\,H_2O + 4\oplus \rightarrow JO_3' + 5\,H^{\cdot} \qquad {}_0\varepsilon_h = +1{,}12 \text{ Volt.}$$

Die Wärmetönung beim Übergange von unterjodiger in Jodsäure beträgt, wie sich aus den früher angegebenen, direkt gemessenen Bildungswärmen der Jodsäure und der unterjodigen Säure aus J_3' leicht berechnen läßt,



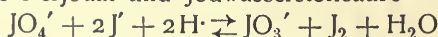
$$3\,HJO_{aq} = JO_3'{}_{aq} + 3\,H^{\cdot}{}_{aq} + 2\,J'{}_{aq} - 25400 \text{ cal},$$

beim Verlaufe in alkalischer Lösung

$$-25400 + 3\,(13700) = +15700 \text{ cal}$$ (Skrabal und Buchta[1480]).

Perjodat.

Über die Energetik des Perjodations, JO_4', ist wenig Genaues bekannt. Direkte Gleichgewichtsbestimmungen liegen nicht vor; nur für die Bildung von Jodat aus Perjodat und Jodwasserstoffsäure

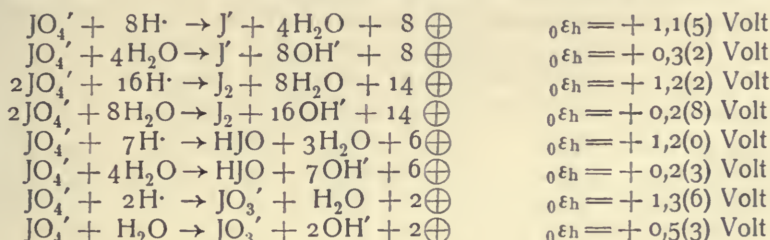


$$JO_4' + 2\,J' + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows JO_3' + J_2 + H_2O$$

dürfte so viel feststehen, daß diese Reaktion in alkalischer Lösung (wenigstens in einem gewissen Bereich der OH'-Konzentration) noch vor Aufbrauch der linksseitigen Reaktionskomponenten in ein Gleichgewicht tritt, das sich aber schon in neutraler Lösung völlig nach rechts verschiebt; ersteres läßt sich, allerdings mit einiger Unsicherheit, aus Untersuchungen Péchards[1016]), letzteres aus Beobachtungen von E. Müller und Friedberger[1095, 999]) schließen, die diese extreme Gleichgewichtslage für eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Perjodat neben Jodat verwerteten.

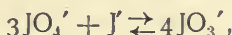
Die Perjodatpotentiale stellen sich langsam und wenig verläßlich ein, am besten noch (nach E. Müller, der diese Verhältnisse eingehend untersuchte,) das Perjodat-Jodid-Potential, für welches Müller in einer an Alkali und Jodid etwa normalen, an Perjodat 0,1 normalen Lösung $\varepsilon_h = 0{,}387$ Volt fand (bei Zimmertemperatur). Obwohl nun diesem Werte, wie Müller selbst hervorhebt, kaum ein besonderer Grad von Sicherheit zuzuschreiben ist, so vermag er dennoch im Verein mit den oben angegebenen Gleichgewichtslagen als Grundlage für eine Schätzung der energetischen Verhältnisse des Perjodations zu dienen, nur dürfte, eben in Zusammenhalt mit den angeführten Gleichgewichtseinstellungen, eine Erniedrigung des Potentialwertes um einige Zentivolt der

Wahrheit näher kommen. Während sich nämlich nach Müller für das normale Perjodat-Jodid-Potential in saurer Lösung 1,22 Volt berechnet, scheint der um weniges geringere Wert von 1,1(5) Volt den Tatsachen besser zu entsprechen. Unter Zugrundelegung dieses letzteren Wertes ergeben sich für die nachbezeichneten elektrochemischen Reaktionen die folgenden Potentiale:



$JO_4' + 8H^{\cdot} \rightarrow J' + 4H_2O + 8\oplus$	${}_0\varepsilon_h = +1,1(5)$ Volt
$JO_4' + 4H_2O \rightarrow J' + 8OH' + 8\oplus$	${}_0\varepsilon_h = +0,3(2)$ Volt
$2JO_4' + 16H^{\cdot} \rightarrow J_2 + 8H_2O + 14\oplus$	${}_0\varepsilon_h = +1,2(2)$ Volt
$2JO_4' + 8H_2O \rightarrow J_2 + 16OH' + 14\oplus$	${}_0\varepsilon_h = +0,2(8)$ Volt
$JO_4' + 7H^{\cdot} \rightarrow HJO + 3H_2O + 6\oplus$	${}_0\varepsilon_h = +1,2(0)$ Volt
$JO_4' + 4H_2O \rightarrow HJO + 7OH' + 6\oplus$	${}_0\varepsilon_h = +0,2(3)$ Volt
$JO_4' + 2H^{\cdot} \rightarrow JO_3' + H_2O + 2\oplus$	${}_0\varepsilon_h = +1,3(6)$ Volt
$JO_4' + H_2O \rightarrow JO_3' + 2OH' + 2\oplus$	${}_0\varepsilon_h = +0,5(3)$ Volt

Selbstverständlich sind die vorstehenden Werte mit der gleichen Unsicherheit behaftet wie der zugrunde gelegte Ausgangswert. Jedenfalls scheint aber das Perjodat-Jodid-Potential höher zu liegen, als das Jodat-Jodid-Potential. Die nach steigendem Sauerstoffgehalte geordnete Reihenfolge JO', JO_3', JO_4' ist somit nicht, wie man vermuten könnte, die nach fallendem Sauerstoffdrucke sich ergebende; diese dürfte vielmehr — bezüglich Hypojodit ist zurzeit nur eine Schätzung möglich — $JO' \rightarrow JO_4' \rightarrow JO_3'$ sein, so daß bei dem vielfach untersuchten Übergange von Hypojodit zu Jodat die Zwischenstufe Perjodat — zumindest als Haltepunkt — übersprungen zu werden scheint. Ein anderer Ausdruck hierfür ist, daß das Gleichgewicht der Reaktion

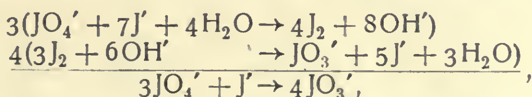


$$3JO_4' + J' \rightleftarrows 4JO_3',$$

$$RT\ln K = 6F(1,36 - 1,08),$$

$$K = \frac{[JO_3']^4}{[JO_4']^3[J']} = \text{etwa } 10^{\frac{1,68}{0,059}} = 10^{28}$$

weitgehend nach rechts gelegen ist. Daß sich trotz des Vorhandenseins dieser energetischen Vorbedingungen Jodat aus Perjodat in alkalischer Lösung, die praktisch allein in Betracht kommt, im allgemeinen nicht bildet, ist nach Müller darauf zurückzuführen, daß diese Bildung wohl stufenweise über Jod erfolgen würde,



$$\begin{array}{l} 3(JO_4' + 7J' + 4H_2O \rightarrow 4J_2 + 8OH') \\ 4(3J_2 + 6OH' \rightarrow JO_3' + 5J' + 3H_2O) \\ \hline 3JO_4' + J' \rightarrow 4JO_3', \end{array}$$

die erste Stufe aber in alkalischer Lösung freie Energie vernutzt

$$\varepsilon_{JO_4' \rightarrow J_2} = 0,2(8) \text{ Volt} < \varepsilon_{J' \rightarrow J_2} = 0,63 \text{ Volt};$$

sie wirkt daher ähnlich einem passiven Widerstand, der durch verschiedene Faktoren, wie Zusatz von $H^{\cdot}$-Ionen, von platiniertem Platin, Erwärmung, Belichtung, die das $JO_4' \rightarrow J_2$-Potential relativ zum $J' \rightarrow J_2$-Potential erhöhen, verringert wird.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



$$JO_4' + 2J' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows JO_3' + J_2 + H_2O$$

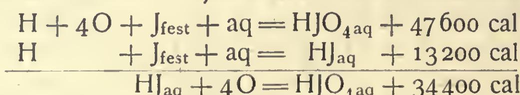
ergibt sich gemäß den angenommenen Potentialwerten zu

$$RT\ln K = 2F(1,36 - 0,63),$$

$$K = \frac{[JO_3'][J_2]}{[JO_4'][J']^2[H^\cdot]^2} = \text{etwa } 10^{\frac{1,46}{0,059}} = 10^{25},$$

welcher Wert mit den eingangs erwähnten experimentellen Erfahrungen zumindest nicht in Widerspruch zu stehen scheint.

Die Wärmetönung der Bildung von Perjodat aus Jodid und Sauerstoff läßt sich nach Thomsen[881]) aus den thermochemischen Gleichungen



$$\begin{array}{l} H + 4O + J_{fest} + aq = HJO_{4aq} + 47600 \text{ cal} \\ H \qquad\quad + J_{fest} + aq = \quad HJ_{aq} \;\; + 13200 \text{ cal} \\ \hline \qquad\quad HJ_{aq} + 4O = HJO_{4aq} + 34400 \text{ cal} \end{array}$$

zu + 34400 cal berechnen. Die zahlenmäßige Ermittlung der freien Energie dieses Vorgangs ist unter den obwaltenden Umständen bei dem geringen Unterschied zwischen dem Perjodat-Jodid- und dem Sauerstoff-Potential mit zu großer Unsicherheit behaftet; sie dürfte aber jedenfalls wesentlich kleiner sein als die Gesamtenergie.

Die nachfolgende Tabelle gibt für normal-saure und normal-alkalische Lösung eine Zusammenstellung sämtlicher bisher bekannter oder wenigstens abschätzbarer Jodpotentiale — letztere in Klammern — für normale Konzentration der Reaktionskomponenten, bei 25° (oder Zimmertemperatur), gemessen gegen die Normal-Wasserstoffelektrode. Beide Gruppen sind nach steigenden Potentialwerten geordnet; des Vergleichs halber und zur Bewertung der einzelnen Jodsauerstoffverbindungen als Oxydationsmittel wurde auch das Sauerstoffpotential mit aufgenommen. Die Potentiale der gleichen Reaktion für normal-saure und normal-alkalische Lösung unterscheiden sich um $\frac{x \cdot 0{,}059 \cdot 14}{n}$ Volt, wenn x der stöchiometrische Koeffizient des H·-Ions und n die Zahl der positiven Ladungen in der betreffenden elektrochemischen Gleichung ist.

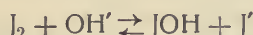
Normalpotentiale von Jod und seinen Verbindungen.

Vorgang	${}^0\varepsilon_h$ $[H^\cdot] = 1$	Vorgang	${}^0\varepsilon_h$ $[OH'] = 1$
$J' \rightarrow J_2$	+ 0,63	$JOH \rightarrow JO_3'$	+ 0,09
$J' \rightarrow JOH$	1,00	$J_2 \rightarrow JO_3'$	0,19
$J' \rightarrow JO_3'$	1,08	$JOH \rightarrow JO_4'$	[0,2(3)]
$JOH \rightarrow JO_3'$	1,12	$J' \rightarrow JO_3'$	0,26
$J' \rightarrow JO_4'$	[1,1(5)]	$J_2 \rightarrow JO_4'$	[0,2(8)]
$J_2 \rightarrow JO_3'$	1,17	$J' \rightarrow JO_4'$	[0,3(2)]
$JOH \rightarrow JO_4'$	[1,2(0)]	$OH' \rightarrow O_2$	0,41
$J_2 \rightarrow JO_4'$	[1,2(2)]	$JO_3' \rightarrow JO_4'$	[0,5(3)]
$H_2O \rightarrow O_2$	1,23	$J_2 \rightarrow JOH$	0,54
$JO_3' \rightarrow JO_4'$	[1,3(6)]	$J' \rightarrow JOH$	0,59
$J_2 \rightarrow JOH$	1,37	$J' \rightarrow J_2$	0,63

Der wesentlichste Unterschied dieser beiden Reihen liegt wohl in der erheblichen Stellungsänderung des Jod-Jodid-Potentials, das naturgemäß vom H·-Titer völlig unabhängig ist (x = 0); diese relative Stellungsänderung beim Übergange von sauren zu alkalischen Lösungen ist, wie aus den vorangegangenen Darlegungen ersichtlich, für die Chemie des Jods und der Jodsauerstoffverbindungen in wässeriger Lösung von bestimmender Bedeutung.

Kinetik der Jodsauerstoffverbindungen*).

Wie für die übrigen Halogene, so ist auch für Jod charakteristisch, daß das bei der Einwirkung aus OH'-Ion sich momentan einstellende Hydrolysengleichgewicht



$$J_2 + OH' \rightleftarrows JOH + J'$$

nicht stabil ist, indem sowohl J_2, bzw. J_3', als auch JOH bei Gegenwart von OH' einem Zerfall in das stabilere Jodat unterliegen.

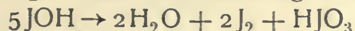
Je nach den Versuchsbedingungen schließen sich an das genannte Gleichgewicht daher verschiedene Reaktionen, deren Übersicht in umstehender (S. 526/527) Tabelle wiedergegeben ist.

Die Reaktion A. Der kinetische Verlauf der Jodatbildung aus unterjodiger Säure (Jodhydroxyd) in Lösungen verhältnismäßig hoher Alkalität ist recht kompliziert. Eine Reihe älterer Ansätze, nach denen die Reaktion bezüglich des Jodhydroxyds von zweiter oder dritter Ordnung sein soll, erwies sich zur Darstellung der Beobachtungen nicht als hinreichend (Schwicker[736]), Noyes[1011]) und andere[281 b, 398, 741, 1002, 1008])). Ein annähernd vollständiges Zeitgesetz wurde zuerst von Forster[1010]) gefunden und von Skrabal[748, 1383]) bestätigt; in seiner in der Tabelle enthaltenen Form stellt es nur ein Grenzgesetz (für den idealen Fall [E] = o) dar, indem die Reaktion durch die anwesenden Elektrolyte, sowie durch zugesetzte Neutralsalze beschleunigt wird, so daß annähernd die empirisch erweiterte Gleichung

$$-\frac{d[JOH]}{dt} = \frac{[J'] + e[E]}{[OH']} K_a [JOH]^2$$

gilt; [E] bedeutet die Gesamtelektrolytkonzentration und e einen Faktor, der den Wert von etwa 0,01 besitzt, bei kleinen Werten von [J'] größer wird, jedoch einem Grenzwert zuzustreben scheint. Im allgemeinen ist e eine Funktion des Verhältnisses $\frac{[OH']}{[J']}$. Für dessen Werte < 10 kommt die Berücksichtigung der Beschleunigung durch Elektrolyte kaum in Betracht. Dagegen werden aber innerhalb des ganzen untersuchten Intervalls bis $\frac{[OH']}{[J']} = 222$ die Vorgänge durch vorstehendes Zeitgesetz weit besser wiedergegeben, als durch die einfachere Gleichung. Da die Reaktion selbst Jodionen liefert und OH'-Ionen verbraucht, so verläuft die Jodatbildung aus JOH namentlich in aus Jod und Lauge (ohne KJ) hergestellten Reaktionsgemischen unter merklicher Anfangsbeschleunigung (Autokatalyse). Durch passende Wahl der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer läßt sich die Zersetzungsgeschwindigkeit so herabmindern, daß JOH bereits eine merkliche Stabilität erreicht. Für geringe [J']-Konzentrationen und sehr stark alkalische Lösungen ist das Zeitgesetz der Jodatbildung noch nicht bekannt.

Bezüglich der in der Tabelle an zweiter Stelle genannten Reaktion sei bemerkt, daß freies JOH in neutraler oder schwach saurer Lösung bei relativ geringen Anfangskonzentrationen mit sehr großer, der Messung nicht zugänglicher Geschwindigkeit nach der Gesamtgleichung:



$$5\,JOH \rightarrow 2\,H_2O + 2\,J_2 + HJO_3$$

zerfällt (Seliwanow[747]), Skrabal[748])), ein Vorgang, der in verdünnten, neutralen oder ganz schwach sauren Jodlösungen und zum Beispiel auch dann

*) Eine Kritik der kinetischen Methoden vgl. bei Bell[1063]).

Übersicht über die Reak

Bezeichnung der Reaktion	Das Reaktionsgemisch ist	Das Hydrolysengleichgewicht liegt praktisch auf der Seite von	Gesamtreaktion	Beobachtetes Zeitgesetz
A	alkalisch: $[OH'] > 10^{-7}$	JOH	$3\,JOH + 3\,OH' = 2\,J' + JO_3' + 3\,H_2O$	$-\frac{d[JOH]}{dt} = K_a \frac{[J'][JOH]^2}{[OH']}$
	neutral oder sauer: wässerige Jod- oder JOH-Lösungen; $[OH'] \leqq 10^{-7}$		$5\,JOH = 2\,J_2 + JO_3' + H^{\cdot} + 2\,H_2O$	unbekannt; in sehr verdünnten Lösungen verläuft die Reaktion eben noch verfolgbar, in konzentrierteren unmeßbar rasch
	schwach alkalisch; [J'] in Überschuß (Gegenwart von KJ)	J_3' bzw. J_2	$3\,J_3' + 6\,OH' = 8\,J' + JO_3' + 3\,H_2O$	Zeitgesetz mit der Geschwindigkeit veränderlich:
B	a) das Verhältnis $\frac{[J']}{[OH']}$ ist klein, $[J_3']$ und Temp. hoch			bei großer Geschwindigkeit (Versuchsbedingungen (a)) $-\frac{d[J_3']}{dt} = K_b \frac{[OH'][J_3']^2}{[J']^3}$
C	b) das Verhältnis $\frac{[J']}{[OH']}$ ist groß, $[J_3']$ und Temperatur relativ niedrig			bei kleiner Geschwindigkeit (Versuchsbedingungen (b)) $-\frac{d[J_3']}{dt} = K_c \frac{[OH']^4[J_3']^3}{[J']^6}$

Übersicht über die

D	sauer: (Essigsäure-Natriumacetatlösung) a) Jodidüberschuß		$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} = 3\,J_2 + 3\,H_2O$	$-\frac{d[JO_3']}{dt} = K_d\,[JO_3'][H^{\cdot}]^2[J']^2$ bzw. $= K_d' \frac{[JO_3'][J']^2}{[OH']^2}$
E	b) Jodüberschuß		$JO_3' + 5\,J_3' + 6\,H^{\cdot} = 8\,J_2 + 3\,H_2O$	$-\frac{d[JO_3']}{dt} = K_e\,[JO_3'][H^{\cdot}]^2[J'][J_3']$ bzw. $= K_e' \frac{[JO_3'][J'][J_3']}{[OH']^2}$

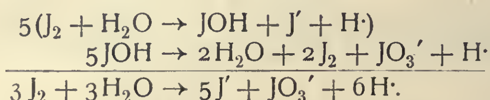
ionen $JOH \rightarrow JO_3'$ und J_3' (bzw. J_2) $\rightarrow JO_3'$.

Bereich (Konz. in Molen/l)	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	Temperaturkoeffizient $\tau = \frac{K_{t+10}}{K_t}$	Vorgelagertes Gleichgewicht (hypothetisch)	Autor
$[OH'] = 2$ bis 0,03, $\frac{[OH']}{[J']} = 1$ bis 278	$K_a = 87$ (25°)	2,1 (15° bis 25°) in Laugenlösungen	$2\,JOH + J' \rightleftarrows J_3OH + OH'$	Skrabal[748]) Forster[1010])
				Skrabal[748]) u. [1394])
sehr klein	$K_b = 2$ (25°)	Größenordn. 3 (15° bis 25°) in Laugenlösungen; 6,0 (15° bis 25°) in Carbonat-Bicarbonatlösungen	$2\,J_3' + OH' \rightleftarrows J_3OH + 3\,J'$	Skrabal[1394])
größer als bei a)	$K_c = 1{,}5 \times 10^{11}$ (25°)	Größenordn. 3 (15° bis 25°) in Laugenlösungen; 25 (15° bis 25°) in Carbonat-Bicarbonatlösungen	$3\,J_3' + 4\,OH' \rightleftarrows 6\,J' + J_3O_2' + 2\,H_2O$	

Reaktionen $JO_3' \rightarrow J_2$.

	$K_d = 0{,}84 \times 10^{10}$ (0°) $K_d' = 2 \times 10^{-18}$ (25°)	1,4 (0° bis 14°) 1,2 (14° bis 37°) in Essigsäure-Acetatlösungen	$JO_3' + 2\,J' + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows J_3O_2' + H_2O$	Dushman[541])
	$K_e = 0{,}32 \times 10^{10}$ (0°) $K_e' = 0{,}7 \times 10^{-18}$ (25°)		$JO_3' + J' + J_3' + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows J_5O_2' + H_2O$	

eintritt, wenn man Lösungen von J_3OH mit Chloroform ausschüttelt, wodurch das Jod der Komplexverbindung entzogen und JOH zurückgebildet wird. Zusammengehalten mit der Jodhydrolyse resultiert auch in diesem Falle als Gesamtvorgang Jodatbildung aus Jod:



$$5(J_2 + H_2O \rightarrow JOH + J' + H^{\cdot})$$
$$5JOH \rightarrow 2H_2O + 2J_2 + JO_3' + H^{\cdot}$$
$$3J_2 + 3H_2O \rightarrow 5J' + JO_3' + 6H^{\cdot}.$$

Die Reaktionen B und C. Wie aus Versuchen Skrabals[1394]) hervorgeht, sind bei der Jodatbildung aus Trijodion in schwach alkalischer Lösung, je nach den Konzentrationsverhältnissen der reagierenden Stoffe, zwei verschiedene Reaktionsgesetze gültig, von denen das eine bezüglich J_3' von zweiter, das andere von dritter Ordnung ist. Maßgebend für die Gültigkeit des einen oder des anderen Zeitgesetzes ist die Geschwindigkeit, mit der die Jodatbildung abläuft. Diese ist durch die Konzentrationen von J_3', J' und OH', durch die Temperatur sowie durch die Anwesenheit von Elektrolyten bestimmt, welch letztere reaktionsverzögernd wirken, jedoch in viel schwächerem Maße als J'. Diese verzögernde Wirkung gehorcht ganz ähnlichen Gesetzen wie die beschleunigende bei Reaktion A; auch sie ist um so erheblicher, je kleiner die J'-Konzentration ist; ihrem Einfluß wird durch Zufügung eines additiven Gliedes zu $[J']$ im Nenner des Zeitgesetzes B Rechnung getragen. Treten diese verzögernden Momente stark in Wirksamkeit, so wird schließlich das Zeitgesetz C maßgebend.

Diesen Wechsel des Reaktionsgesetzes (und der Zwischenprodukte, vgl. unten) mit der Geschwindigkeit der Reaktion erklärt Skrabal durch die Annahme eines „Reguliergesetzes" für die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge, wonach sich nur bei großer Geschwindigkeit die nächstliegenden Reaktionsstufen bilden (vgl. auch [1007])). Durch die dadurch bewirkte Einschiebung von Stufen, die gegenüber den Ausgangsprodukten von größerer Stabilität sind, wird die Geschwindigkeit des weiteren Verlaufs der Reaktion geringer, reguliert sich also in der Richtung kleinerer Geschwindigkeitswerte.

Die beiden Formulierungen B und C stellen offenbar gleichfalls nur Grenzgesetze dar, indem im allgemeinen die Jodatbildung aus J_3' bei mittlerer Geschwindigkeit gleichzeitig nach beiden Gesetzen erfolgen wird; die Art der Aufteilung des Reaktionsfortschrittes auf beide Reaktionswege (s. w. u.) ist noch nicht sichergestellt, ist aber jedenfalls selbst wieder durch die Reaktionsgeschwindigkeit bedingt (Skrabal). Unabhängig von den Einzelheiten dieses komplizierten Reaktionsverlaufs steht so viel fest, daß die Jodatbildung aus J_3' im Gegensatze zu jener aus JOH nach Maßgabe der Selbstlieferung von Jodionen und des Verbrauchs von OH'-Ionen verzögert wird. Diese negative Autokatalyse muß insbesondere bei der Jodhydrolyse in reinem Wasser hervortreten, sofern man z. B. durch Zusatz von Anionen einer schwachen Säure (Acetationen) reichliche Jodatbildung unter diesen Verhältnissen ermöglicht. Demzufolge verläuft die Jodhydrolyse in solchen Lösungen äußerst gebremst und kommt bei Zimmertemperatur durchschnittlich erst nach Jahresfrist zu einem — durch das Jodatgleichgewicht (vgl. S. 519) festgelegten — Abschluß. Der zeitliche Hydrolysenfortschritt fügt sich den angeführten Gesetzmäßigkeiten gut ein (Abel[1414])).

Der Temperaturkoeffizient der Konstante von B, namentlich aber von

C, ist abnorm hoch; in diesen Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit sind eben auch die der vorgelagerten Gleichgewichte (s. w. u.) mit enthalten.

Die spezielle Kinetik der Jodatbildung aus J_2, also aus unverbundenem und unhydrolysiertem Jod, ist zwar noch nicht untersucht, dürfte aber der aus J_3' ganz analog sein.

Die Reaktionen D und E führen zur Ausbildung des Jodjodatgleichgewichts von der anderen Seite, also zur Bildung von Jod aus Jodat, und sind daher den vorigen invers; vgl. S. 549.

Wie ersichtlich, sind sämtliche hier betrachteten Reaktionen durch sehr hohe Reaktionsordnung und durch das Auftreten von Konzentrationen im Nenner des Zeitgesetzes charakterisiert. E. Brunner[281]) hat als erster den Satz ausgesprochen, daß hohe Reaktionsordnung immer darauf deutet, daß durch ein sich momentan einstellendes, vorgelagertes Gleichgewicht die Konzentration eines Zwischenstoffes bestimmt wird, dessen Zerfall die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion bildet. So wird auch das Auftreten von Konzentrationen im Nenner leicht erklärt.

Sowohl im Falle A wie im Falle B der obigen Aufstellung nimmt Skrabal[748, 1394]) in Verfolg dieses Gedankens J_3OH als Zwischenstoff an, dessen Existenz ja auch anderweitig erwiesen ist (vgl. S. 459). Seine Konzentration ist in den Fällen A und B durch die in der Tabelle angegebenen vorgelagerten Gleichgewichte bestimmt mit den Konstanten:

$$k_a = \frac{[JOH]^2 [J']}{[J_3OH][OH']} \quad \text{und} \quad k_b = \frac{[J_3']^2 [OH']}{[J_3OH][J']^3}.$$

Setzt man die sich hieraus ergebenden Werte von $[J_3OH]$ in die beiden Zeitgesetze ein, so erscheinen beide Reaktionen auf den monomolekularen Zerfall von J_3OH zurückgeführt:

$$-\frac{d[JOH]}{dt} = k' [J_3OH] = k' \frac{[JOH]^2 [J']}{k_a [OH']}$$

$$-\frac{d[J_3']}{dt} = k'' [J_3OH] = k'' \frac{[J_3']^2 [OH']}{k_b [J']^3}.$$

Im Sinne der obigen Annahmen ist nun

$$k' = k'' = k,$$

da ja die Verschiedenheit der beiden Zeitgesetze nur auf die verschiedene Natur der vorgelagerten Gleichgewichte zurückgeführt werden soll. Infolgedessen müssen k_a und k_b mit den empirisch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten K_a und K_b in der Beziehung

$$k_a \cdot K_a = k_b \cdot K_b = k$$

stehen, oder es ist

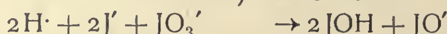
$$\frac{k_b}{k_a} = \frac{K_a}{K_b}.$$

Der Quotient der beiden Gleichgewichtskonstanten k_a und k_b ist aber der Ausdruck für die Hydrolysenkonstante des Trijodions:

$$\frac{[J_3'][OH']}{[JOH][J']^2} = \sqrt{\frac{k_b}{k_a}} = \sqrt{\frac{K_a}{K_b}}.$$

In der Tat befindet sich nun der auf diesem Wege (unter Berücksichtigung der Konstante des Trijodiongleichgewichts) berechnete Wert für die Hydrolysenkonstante des Jods in befriedigender Übereinstimmung mit dem von Bray gefundenen (vgl. S. 517).

In ähnlicher Weise wie bei den Reaktionen A und B führt Skrabal auch die Zeitgesetze der übrigen Reaktionen auf andere, in der Tabelle angegebene, vorgelagerte Gleichgewichte zurück. Die Möglichkeit der Bildung eines Ions J_3O_2', des „Trijoditions" ($J_3O_2' = JO_2' + J_2$, analog J_3'), nimmt er aus dem Grunde als wahrscheinlich an, weil der saure Charakter des Jodihydroxyds $J(OH)_3$ durch Anlagerung von J_2 im Sinne von Abegg und Bodländer und seines Anhydrids JO_2H verstärkt werden muß. Für die Reaktionen D und E hat Dushman[541]) das Schema



$$2H^{\cdot} + 2J' + JO_3' \rightarrow 2JOH + JO'$$

und



$$2H^{\cdot} + J' + J_3' + JO_3' \rightarrow JOH + J_3OH + JO'$$

gegeben. Skrabal ersetzt es mit Rücksicht auf seine übrigen Befunde in der in der Tabelle angegebenen Weise.

Die Schemata für C und D sind einer ähnlichen Bestätigung zugänglich wie die der Reaktionen A und B.

Wird nämlich, analog wie vorhin, aus den Konstanten der den Vorgängen C und D vorgelagerten Gleichgewichte

$$k_c = \frac{[J_3']^3\,[OH']^4}{[J_3O_2']\,[J']^6} \text{ und } k_{d'} = \frac{[JO_3']\,[J']^2}{[J_3O_2']\,[OH']^2}$$

$[J_3O_2']$ eliminiert, so ergibt sich für das Trijodion-Jodatgleichgewicht

$$\frac{[JO_3']\,[J']^8}{[J_3']^3\,[OH']^6} = \frac{K_c}{K_{d'}} = 7 \times 10^{28} \quad \text{(bei } 25^0\text{)},$$

wo für K_c und $K_{d'}$ die Werte aus der Tabelle eingesetzt wurden. Aus dem S. 519 angegebenen Werte für das Jodjodatgleichgewicht und dem Werte für die Trijodiongleichgewichtskonstante berechnet sich in vorzüglicher Übereinstimmung mit obigem Werte 6×10^{28}.

Auf die von Skrabal gezeigte Möglichkeit, aus den Temperaturkoeffizienten τ der Zeitgleichungen auch die Wärmetönungen der Gleichgewichtsreaktionen zu berechnen, indem z. B. nach der integrierten van't Hoffschen Gleichung

$$\ln \frac{K_c}{K_{d'}} - \ln \frac{\tau_c K_c}{\tau_{d'} K_{d'}} = Q \frac{10}{RT^2}$$

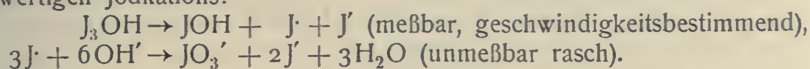
der Wert von Q aus τ_c, $\tau_{d'}$ und T ermittelt werden kann, sei hier bloß hingewiesen.

Die im vorstehenden beschriebenen Reaktionen sind sonach sämtlich auf folgende monomolekulare Reaktionen zurückgeführt:

Zeitgesetz	geschwindigkeits-bestimmende Reaktion
A	$J_3OH \rightarrow JO_3'$
B	$J_3OH \rightarrow JO_3'$
C	$J_3O_2' \rightarrow JO_3'$
D	$J_3O_2' \rightarrow J_3'$
E	$J_5O_2' \rightarrow J_3'$.

Wie ersichtlich, läßt sich die Einfachheit im Zeitgesetz dieser Übergänge nur wieder durch eine weitere Unterteilung der Reaktionen in mindestens zwei Reaktionsstufen begreifen, von denen immer die erste monomolekular und geschwindigkeitsbestimmend, die anderen unmeßbar rasch

verlaufen müssen. Als erste Stufe nimmt Skrabal die Bildung von ein- oder dreiwertigem Jodkation an, das in einer Reaktion erster Ordnung aus den angeführten Zwischenstoffen entstehen soll, also etwa unter Annahme des einwertigen Jodkations:



$$J_3OH \rightarrow JOH + J^{\cdot} + J' \text{ (meßbar, geschwindigkeitsbestimmend),}$$
$$3J^{\cdot} + 6OH' \rightarrow JO_3' + 2J' + 3H_2O \text{ (unmeßbar rasch).}$$

Bei der zu erwartenden außerordentlichen Unbeständigkeit dieser Ionen ist jedoch kein sicherer Schluß über den Reaktionsmechanismus der der Bildung von $J^{\cdot}$ und $J^{\cdot\cdot\cdot}$ folgenden Vorgänge möglich.

Der Einblick in die vorstehend erörterten energetischen und kinetischen Umsetzungsverhältnisse der Jodsauerstoffsäuren erschließt das Verständnis für das Wesen der

Reaktionen der verschiedenen Oxydationsstufen des Jods in wässeriger Lösung.

Soweit eine Scheidung möglich ist, seien zunächst die

Reaktionen J ⇄ J' angeführt, und zwar ungefähr in der Reihenfolge, in der das Reaktionsgleichgewicht unter gewöhnlichen Verhältnissen von Jodion zu Jod fortschreitet.

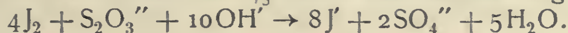
Zu den wichtigsten Reduktionsmitteln, die in diesem Sinne Jod praktisch quantitativ zu Jodion reduzieren, gehört Thiosulfat, das hierbei in saurer oder neutraler Lösung glatt und mit unmeßbar großer Geschwindigkeit ohne alle Nebenreaktionen (gegenteilige Angaben[1483]) sind unrichtig; vgl. auch[1484])) zur nächst höheren Oxydationsstufe, dem Tetrathionat, oxydiert wird, nach der Gleichung



$$J_2 + 2S_2O_3'' \rightarrow 2J' + S_4O_6'',$$

eine Reaktion, welche sehr wahrscheinlich nicht über Hypojodit führt (Topf[1091a]), Abel[1475]), Batey[1402])). Die Stöchiometrie dieser Reaktion wurde von Fordos und Gélis[1188]) entdeckt, ihre Verwendung für die Maßanalyse rührt von Schwarz[1189]) her; sie bildet eine der Grundlagen der Jodometrie.

In alkalischer Lösung wirkt Jod auf Thiosulfat über sein Hydrolysenprodukt, unterjodige Säure, ein, welche letztere Thiosulfat zur höchsten Oxydationsstufe, zu Sulfat oxydiert; demgemäß verbraucht eine bestimmte Jodmenge bei dieser Reaktion nur $^1/_8$ des Thiosulfats der obigen Reaktion:



$$4J_2 + S_2O_3'' + 10OH' \rightarrow 8J' + 2SO_4'' + 5H_2O.$$

Die Geschwindigkeit und daher auch das Ausmaß dieses Vorganges neben der normalen Tetrathionatreaktion ist sehr stark von der OH'-Konzentration abhängig und geht sichtlich parallel dem jeweiligen Betrag der Jodhydrolyse; während in entsprechend J'-haltiger, mit CO_2 gesättigter Bikarbonatlösung bei Titration von Jod durch Thiosulfat so gut wie keine Sulfatbildung erfolgt (Bray[400])), ist diese in gewöhnlichen Bikarbonat-, Karbonat- oder sonstigen schwach alkalischen Lösungen schon merklich (Topf[1091a]), Burchard[1025]), Foerster und Gyr[398]), Meineke[758]), Müller und Diefenthäler[1485]), Péchard[1486]), Jörgensen[1017]), Ashley[404]), Puckner[1098]), Batey[1402])), und wird in stärker alkalischen Lösungen zur vorherrschenden (Topf, Batey, Abel[1475])). Diese Verhältnisse sind für die Jodometrie von bestimmender Wichtigkeit, denn sie zeigen die Bedingungen und die Grenzen fehlerfreier Jodtitration durch Thiosulfat; im allgemeinen wird diese bereits in Bikarbonatlösungen nicht mehr zuverlässig sein; daß die

Fehler in der Richtung eines Minderverbrauchs an Thiosulfat liegen, ergibt sich nach obigem von selbst. Andererseits läßt sich durch passende Wahl der OH'-Konzentration die Sulfatreaktion zu einer quantitativen und fast momentanen gestalten, so daß hierauf eine Titrationsmethode von Thiosulfat mit Jod in alkalischer Lösung (Äquivalentverhältnis 1 : 8) gegründet werden kann (Abel). Zur Kinetik der Sulfatbildung aus Thiosulfat sei bemerkt, daß diese nicht über Tetrathionat erfolgt (s. w. u.).

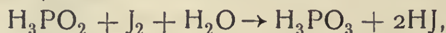
Tetrathionat selbst wird von Jod in saurer und neutraler Lösung überhaupt nicht angegriffen, in alkalischer Lösung, also durch unterjodige Säure, erfolgt Sulfatbildung:



$$7J_2 + S_4O_6'' + 20OH' \rightarrow 14J' + 4SO_4'' + 10H_2O,$$

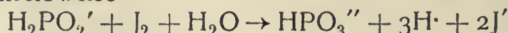
unter vergleichbaren Umständen aber bei weitem langsamer als aus Thiosulfat (Topf, Batey); durch OH'-Ionen läßt sich diese Reaktion jedoch derart beschleunigen, daß ihr Verlauf bis zu einem fast momentanen (und quantitativen; Äquivalentverhältnis $Na_2S_4O_6 : J_2 = 1 : 7$) gesteigert werden kann (Abel). Die Reaktion verläuft wahrscheinlich zum Teil oder ganz über die in alkalischer Lösung auftretenden Hydrolysenprodukte des Tetrathionats, unter denen sich selbst wieder Thiosulfat (Thatcher[1509])) befindet; S_4O_6'' an sich wird vielleicht auch durch HJO nicht oxydiert.

Reduktionsmittel, die Jod vollständig zu Jodion reduzieren, sind ferner die unterphosphorige (Steele[553])) und die phosphorige Säure (Steele[554])). Die Reaktion



$$H_3PO_2 + J_2 + H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 2HJ,$$

oder in Ionenschreibweise



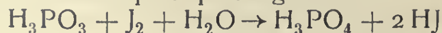
$$H_2PO_2' + J_2 + H_2O \rightarrow HPO_3'' + 3H^{\cdot} + 2J'$$

wird durch H·-Ionen proportional deren Konzentration beschleunigt und bildet sonach ein Beispiel einer Autokatalyse. Sie ist von erster Ordnung bezüglich der unterphosphorigen Säure; von der Jodkonzentration ist die Geschwindigkeit merkwürdigerweise unabhängig, solange diese $> 0{,}004$ n. Die Geschwindigkeit ist sonach gegeben durch den Ausdruck

$$\frac{dx}{dt} = k_0(A - x) + k_1(A - x)[H^{\cdot}],$$

wo k_0 die Reaktionskonstante der unkatalysierten, k_1 die der durch H· katalysierten Reaktion und A die Anfangskonzentration der unterphosphorigen Säure bedeutet. Ist [H·] nicht zu klein, so kann das erste Glied vernachlässigt werden. Die nach der integrierten Gleichung berechneten k_1-Werte zeigen aber Abhängigkeit von A und anwesenden Salzzusätzen.

Bei der Reduktion durch phosphorige Säure



$$H_3PO_3 + J_2 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2\,HJ$$

kommen zwei Teilreaktionen in Betracht, von denen eine in stärker saurer Lösung, die andere in schwach saurer Lösung (Essig- oder Borsäure) verläuft. Die erste zeigt eine katalytische Beschleunigung durch H·, ihre Geschwindigkeit ist proportional $\sqrt{[J_2]}$ und der Konzentration der phosphorigen Säure (oder ihres Ions); sie soll nach der Erklärung von Steele auf eine, wenn auch geringe, so doch hinreichende Dissoziation der Jodmolekel in ihre Atome zurückzuführen sein. Wahrscheinlicher ist allerdings die Annahme, daß hier eine Dissoziation des Jods nach $J_2 \rightleftarrows J^{\cdot} + J'$ in Betracht kommt. Die andere Reaktion tritt bei Abstumpfung der Säure in den Vordergrund; sie wird durch die phosphorige Säure beschleunigt und durch Kaliumacetat,

Jod und Jodkalium verzögert; sie ist aber so verwickelt, daß sie sich einer theoretischen Deutung bisher entzogen hat (Steele[554]).

Die Tatsache, daß phosphorige Säure durch Jod in saurer oder neutraler Lösung nur sehr langsam oxydiert wird, quantitativ aber in bikarbonat-alkalischer Lösung, die unterphosphorige Säure dagegen in alkalischer Lösung träge, in saurer mit wachsender $H^{\cdot}$-Konzentration rascher, wurde von Rupp und Finck[555]) zur jodometrischen Bestimmung beider Säuren verwertet.

Schwefeldioxyd reduziert Jod in wässeriger Lösung unter Bildung von HJ nach der Gleichung:



$$SO_2 + J_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HJ$$

(Bunsen[401])). Bei Anwendung dieser Reaktion zur titrimetrischen Bestimmung von SO_2 in saurer Lösung sind gewisse Versuchsbedingungen einzuhalten, um störende Nebenreaktionen auszuschließen (Finkener[402]), Volhard[402a]), Rupp[403]), Ashley[404]), Berg[1487]), Raschig[1488])). Wesentlich ist es, bei der Titration die schweflige Säure stets in die Jodlösung einfließen zu lassen, und nicht umgekehrt. Die ursprüngliche Vermutung der Umkehrbarkeit der Reaktion unter bestimmten Konzentrationsverhältnissen (Bunsen) hat sich nicht bestätigt.

Die Reaktion zwischen Jod und Rhodanwasserstoffsäure verläuft nach der Gleichung



$$KSCN + 4J_2 + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 6HJ + KJ + JCN$$

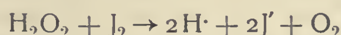
(Rupp und Schiedt[429])).

Wasserstoffsuperoxyd reduziert Jod in alkalischer Lösung zu J'-Ion (Lenssen[393])) unter Sauerstoffentwicklung, eine Folgereaktion zwischen dem sich in alkalischer Lösung intermediär bildenden Hypojodit (bzw. der unterjodigen Säure) und H_2O_2,



$$JO' + H_2O_2 \rightarrow J' + H_2O + O_2,$$

welche Reaktion sich sowohl zur gasvolumetrischen Bestimmung von Jod (Lunge[397])) als auch zur jodometrischen Bestimmung von H_2O_2 verwenden läßt (Foerster und Gyr[398]), Abel[1300])). Die Reaktion, deren Gesamtgleichung die Form



$$H_2O_2 + J_2 \rightarrow 2H^{\cdot} + 2J' + O_2$$

annimmt, verläuft nicht in erheblich saurer, wohl aber, und zwar praktisch momentan, in alkalischer Lösung, so daß ein zwischenliegendes $H^{\cdot}$-Ionengebiet existieren muß, in welchem freies Jod mit H_2O_2 nach obiger Gleichung meßbar langsam zu reagieren vermag (Abel[1302])); diesen Umsatz zwischen J_2 und H_2O_2 unter langsamer Sauerstoffentwicklung (Schönbein[396])), der nach einer ziemlich unbestimmten Angabe Amanns lichtempfindlich sein soll, konnte Abel[1302]) bei Zurückdrängung der von der Reaktion selbst gelieferten, reaktionshemmend wirkenden $H^{\cdot}$-Ionen durch Zusatz eines Neutralsalzes einer schwachen Säure (z. B. CH_3CO_2Na) in der Tat verwirklichen und auf diese Weise die Kinetik dieser kinetisch und energetisch gekoppelten Reaktion untersuchen*). Die Reaktion, deren Geschwindigkeit auch von der Konzentration der Reaktionsprodukte wesentlich abhängig ist, verläuft proportional der H_2O_2-Konzentration und wird durch OH'-Ionen außerordentlich beschleu-

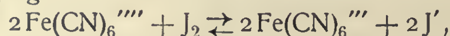
*) Noch unveröffentlichte Untersuchung von E. Abel.

nigt, durch H·-Ionen derart gebremst, daß im allgemeinen Jod auf Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung praktisch ohne merkliche Einwirkung ist; wohl aber findet eine solche selbst in (analytisch) saurer Lösung statt, sofern man Sorge trägt, die entstehenden H·-Ionen, etwa bei Gegenwart einer schwachen Säure und ihres Neutralsalzes, wegzufangen. Die Reaktion ist der wesentliche Teilvorgang für das Zustandekommen des von Abel als „Jod-Jodionen-Katalyse" bezeichneten Zerfalles von H_2O_2 in H_2O und Sauerstoff bei Gegenwart von Jodionen (Bredig und Walton[1303])), bzw. von Jodionen und Jod (Abel[1302]); vergl. S. 544).

Ähnlich wie H_2O_2 wirkt BaO_2 auf Jod unter lebhafter Sauerstoffentwicklung und unter Bildung von BaJ_2 ohne Jodat (Schönbein[396])). Über die Umsetzung mit Na_2O_2 siehe S. 552.

Zu den Oxydationsreaktionen durch Jod, die wenigstens in alkalischem Medium (also durch Vermittlung von JOH) vollständig verlaufen, gehört schließlich noch eine ganze Reihe möglicher Oxydationswirkungen, so die Oxydation von $SnCl_2$, Cr_2O_3, MnO (zu MnO_2), Pb (zu PbO_2), Bi_2O_4 (zu Bi_2O_5), SbO, As_2O_3 (vgl. S. 537), NO_2' usw., durch alkalische Jodlösungen (Lenssen[393])). Auch viele organische Reaktionen sind hierher zu zählen, vor allem die Entstehung von Jodoform aus alkalischer alkoholischer Jodlösung[731]), die gleichfalls auf Rechnung der unterjodigen Säure zu setzen ist; wird eine Lösung von Jod in Kalilauge, die in der Kälte bei Zusatz von Alkohol Jodoform gibt, vor dem Alkoholzusatz erwärmt, so tritt Jodoformbildung infolge Umsetzung der unterjodigen Säure in Jodat nicht mehr ein; die Schnelligkeit dieses Überganges läßt sich geradezu durch die Intensität des Jodoformniederschlags verfolgen (Deventer und van't Hoff[761])).

Der Gruppe solcher Reduktionsmittel für Jod, deren Oxydationsprodukt unter bestimmten Verhältnissen zum Oxydationsmittel für Jodion wird, bei denen sich also die betreffende Reaktion in ein praktisch umkehrbares Gleichgewicht einstellt, ist wohl bereits Ferrocyanid zuzuzählen, wiewohl Ferricyanid nach der Stellung seines Normalpotentials (+0,40 Volt[1333, 543]) gegenüber +0,63 für Jod) ähnlich wie Tetrathionat ein schwächeres Oxydationsmittel als Jod ist, letzteres also durch Ferrocyanid reduziert werden muß; doch ist für die Verwertung der Gleichgewichtskonstante des Vorgangs



$$2\,Fe(CN)_6'''' + J_2 \rightleftarrows 2\,Fe(CN)_6''' + 2\,J',$$

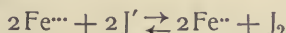
die sich zu

$$\frac{[J']^2 \cdot [Fe(CN)_6''']^2}{[J_2] \cdot [Fe(CN)_6'''']^2} = 10^{7,8}$$

ergibt, die ihrem Grade nach nur unvollkommen bekannte elektrolytische Dissoziation der Ferro- und Ferricyanide zu berücksichtigen. Jedenfalls verläuft in stark salzsaurer Lösung die Reaktion auch von rechts nach links unter Entbindung von Jod, insbesondere wenn die Konzentration des Ferrocyanions durch Bildung eines schwer löslichen Salzes stark herabgedrückt wird (Mohr[422]), Lenssen[1489])). Die Kinetik dieser Reaktion wurde von Donnan und Le Rossignol[425]) untersucht, welche die Geschwindigkeit bezüglich des Ferricyankaliums von erster Ordnung, bezüglich des Jodids von zweiter Ordnung fanden. Just[426]) bestätigte dies; er fand eine Beschleunigung der Reaktion durch Pt, Cy', F' und H·, eine Verzögerung durch das entstehende Ferro-

cyankalium, vielleicht infolge der Gegenreaktion, und durch OH'*), nicht aber durch das entstehende Jod. Überhaupt verläuft die Reaktion nicht so einfach, wie dem obigen Schema entsprechen würde. Bei Einwirkung von Jod auf gelbes Blutlaugensalz in alkalischer Lösung entsteht neben rotem Blutlaugensalz und KJ noch eine komplexe Verbindung, in der das J durch $PdCl_2$ nicht mehr ausfällbar (Kern[421]), wohl aber durch Chlorwasser in Freiheit zu setzen ist (Mohr[422]). Die Flüssigkeit wird olivgrün und stößt bei weiterer Jodzugabe unter Veränderung der Färbung schwarzbraune, scharfriechende, die Schleimhäute reizende Dämpfe (wahrscheinlich JCN) aus. Die Komplexverbindung bildet eine kristallinische Masse von goldgelber Farbe und seidenartigem Glanz und enthält Konstitutionswasser, das beim Erwärmen unter Zersetzung der Verbindung und Braunfärbung in Freiheit gesetzt wird, wobei sich wieder $K_4Fe(CN)_6$ bildet (Preuß[423]); ihre Zusammensetzung ist $K_4(CN)_6FeJ_2$ (Blomstrand[424]). Matuschek[427]) hat als Endprodukt der Einwirkung von Jod sowohl auf gelbes wie auf rotes Blutlaugensalz Berlinerblau $[Fe(CN)_6]_3Fe_4$ in anfangs kolloider Form erhalten. Als Nebenprodukt bildeten sich O_2 und HCN. Über die titrimetrische Bestimmung von $K_4Fe(CN)_6$ durch Jod vergl. Rupp und Schiedt[428]), über jene von $K_3Fe(CN)_6$ durch J' Mohr[422]), Ley und Dichgans[1490]).

Im Gegensatz zu dem Ferricyanidion ist das freie Ferriion ein stärkeres Oxydationsmittel als Jod und daher imstande, Jodion zu entladen. Die Konstante des Gleichgewichts



$$2\,Fe^{\cdots} + 2\,J' \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot} + J_2$$

berechnet sich zu

$$\frac{[Fe^{\cdot\cdot}]^2 \cdot [J_2]}{[Fe^{\cdots}]^2 \cdot [J']^2} = 10^{4,1}$$

und für Sättigung an festem Jod zu

$$\frac{[Fe^{\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdots}] \cdot [J']} = 10^{3,5}.$$

Das Gleichgewicht liegt also weit auf der rechten Seite der obigen Ionenreaktionsgleichung, so daß Ferrijodid als solches nicht existenzfähig ist (Abegg[544a]). Da aber die Ferrisalze vielfach nur schwach dissoziiert und zum Teil hydrolysiert sind, wird durch den kleinen Wert von $[Fe^{\cdots}]$ der Wert der Gleichgewichtskonstante unter Umständen schon dann erreicht, wenn Jodionen noch zu erheblichem Betrage in der Lösung vorhanden sind, d. h. die Oxydation verläuft merklich unvollständig und bleibt bei einem Gleichgewichte stehen.

Diese Verhältnisse, die auch die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflussen, sind in ihrer Abhängigkeit vom Anion des Eisensalzes und vom Kation des Jodids von Seubert und seinen Mitarbeitern untersucht worden. Sie fanden für die Reaktion (vgl. [422, 547, 548, 549])



$$FeCl_3 + KJ \rightarrow FeCl_2 + \frac{1}{2}J_2 + KCl,$$

daß sie bei einem Verhältnis $1\,FeCl_3 : 10\,KJ$ bis zu 96,6 Proz. (ausgeschiedenes Jod) abläuft, und daß eine Veränderung dieses Verhältnisses auf 1 : 15 diesen Wert nicht mehr beeinflußt; dagegen gibt der Ersatz von KJ durch HJ bei

---

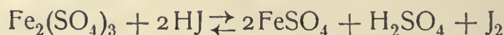
*) Wohl infolge Bildung von Jodat, wodurch Ferrocyanid wieder oxydiert wird[544]).

letzterem Verhältnis 100prozentige Jodabscheidung (Konzentration des $FeCl_3$ in beiden Fällen 0,01 Mol/l [546])).

Bezüglich der Umsetzungsfähigkeit gruppieren sich die Jodide in aufsteigender Reihe wie folgt: Fe, Cd, Zn, K, Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, NH_4, Al. Die im Endzustande ausgeschiedenen Jodmengen sowie der zeitliche Verlauf der Reaktion sind in allen Fällen nahezu dieselben. Von größerem Einfluß ist das Anion des Eisensalzes, mit dessen abnehmender Stärke die Jodausscheidung zurückgeht. LiJ zeigt infolge hydrolytischer Spaltung eine Ausnahmestellung, indem die ausgeschiedene Jodmenge von einem gewissen Punkte an mit zunehmendem Jodidgehalt zurückgeht [550]).

Ein vollständiger Verlauf der inversen Reaktion kann durch Zusatz von Natriumacetat herbeigeführt werden, das in der Siedehitze das $FeCl_3$ in basisches Acetat, $Fe(OH)(C_2H_3O_2)_2$, verwandelt, also die entstehenden Ferriionen wegfängt.

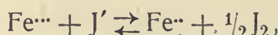
Bei der von Stortenbeker [551]) als Gleichgewichtsreaktion erkannten Umsetzung:



$$Fe_2(SO_4)_3 + 2\,HJ \rightleftarrows 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + J_2$$

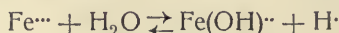
wird 100 proz. Jodentbindung bei einem Verhältnis von 1 Mol Ferrisalz : 9 HJ erreicht, in neutraler Lösung mit KJ dagegen selbst beim Verhältnis 1 Mol Ferrisalz : 10 KJ nur 97,6 Proz. (Konzentration des Ferrisalzes 0,005 Mol/l). Ferriacetat unterdrückt noch nicht in essigsaurer, wohl aber in neutraler Lösung die Jodausscheidung [552]).

Die Ergebnisse Seuberts und seiner Mitarbeiter wurden von Küster [1251]) im Sinne der Ionentheorie gedeutet. Die Oxydation ist bedingt durch den Vorgang



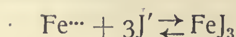
$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + {}^1\!/_2 J_2,$$

wo die $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration durch das simultane Hydrolysengleichgewicht des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salzes



$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$$

gegeben ist. Bei den stärker hydrolysierten Salzen, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe(C_2H_3O_2)_3$, wird also die Jodausscheidung geringer sein als bei den schwächer hydrolysierten ($FeCl_3$); eine Vermehrung der KJ-Konzentration übt anfangs keinen wesentlichen Einfluß aus, erst bei so starken KJ-Konzentrationen, bei denen die Dissoziation des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salzes nach



$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3J' \rightleftarrows FeJ_3$$

zurückgedrängt wird, wird ein Einfluß merklich.

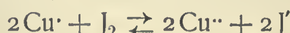
Bei der Reaktion $Fe_2(SO_4)_3 + HJ$ wird die Ionisation des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salzes dadurch vermehrt, daß HJ die Sulfationen unter Bildung von Hydrosulfationen nach



$$SO_4'' + H^{\cdot} \rightleftarrows SO_4H'$$

wegfängt, so daß neue SO_4''-Ionen nachgeliefert werden müssen usw. Diese Auffassungsart gestaltet die gesamten Verhältnisse viel durchsichtiger, als es durch die Annahme intermediärer Verbindungen (Seubert und Dorrer [546])) wie $FeCl_2J$ usw. geschehen könnte.

Die nach M. Traube [1387]) umkehrbare Reaktion



$$2\,Cu^{\cdot} + J_2 \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot\cdot} + 2\,J'$$

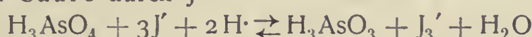
wurde von Fedotieff [1342]) untersucht, der Lösungen von Jod in CuJ-Lösungen

und von CuJ in Jodlösungen herstellte und die Konzentration der einzelnen Reaktionsteilnehmer im Gleichgewichte bestimmte. Als Gleichgewichtskonstante ergab sich:

$$K = \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]^2 [J']^4}{L^2 \cdot [J_2]} = \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]^2 [J']^2}{[Cu^{\cdot}]^2 [J_2]} = 4{,}18 \cdot 10^{14} \quad \text{(bei } 20^0\text{)},$$

wo L das Löslichkeitsprodukt von CuJ ($[Cu^{\cdot}][J'] = 5{,}06 \cdot 10^{-12}$) bedeutet. Übereinstimmend fanden Bray und Mc Kay[1374]) in gesättigter CuJ-Lösung $K = \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]^2 [J']^4}{[J_2]} = 1{,}44 \cdot 10^{-8}$ in Wasser, 1,80 bis 2,62 · 10^{-8} in Lösungen verschiedener Elektrolyte (bei 25⁰); vgl. S. 443.

Auch die Reduktion von Arsensäure durch J' und die Oxydation von arseniger Säure durch J



$$H_3AsO_4 + 3J' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows H_3AsO_3 + J_3' + H_2O$$

sind unvollständig und verlaufen bis zu einem Gleichgewichtszustande mit der Konstante $K = \frac{[J']^3 [H^{\cdot}]^2 [H_3AsO_4]}{[J_3'][AsO_3''']}$. Roebuck[1035a, b]) (vgl. auch Bray[1034])) hat die Reaktion in schwefelsaurer KJ-Lösung untersucht. Er fand für die Reaktion von links nach rechts die Geschwindigkeit gegeben durch

$$\frac{d[J_3']}{dt} = k_1 [H_3AsO_4][J']^a [H^{\cdot}]^b,$$

wo in konzentrierteren Lösungen a und $b > 1$ waren, sich aber bei hinreichender Verdünnung ($[J']$, $[H^{\cdot}] < 0{,}3$ Mol/l) und bei Annäherung an den Gleichgewichtszustand der Einheit näherten; b schwankt zwischen 1 und 3,7. Auch k_1 war mit der Säurekonzentration veränderlich. Bei 0^0 war

$k_1 = 6{,}5 \cdot 10^{-4}$ (Konzentrationen in Mol/l) bei größerer Entfernung vom Gleichgewichtszustande,

$k_1 = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ in der Nähe des Gleichgewichtszustandes.

Für die entgegengesetzte Reaktion, die Bildung von Arsensäure, gilt

$$-\frac{d[J_3']}{dt} = k_2 \frac{[J_3'][AsO_3''']}{[J']^2 [H^{\cdot}]},$$

bei 0^0 war $k_2 = 4{,}698 \cdot 10^{-4}$. Aus dem zweiten Werte von k_1 ergibt sich in Kombination mit k_2

$$K = \frac{k_2}{k_1} = 1{,}48 \cdot 10^{-1} \quad \text{(bei } 0^0\text{)},$$

während Gleichgewichtsversuche $K = 1{,}62 \cdot 10^{-1}$ ergaben.

Wird in der Konstante K mit Hilfe von Leitfähigkeitswerten $[AsO_3''']$ durch $[H_3AsO_3]$ ersetzt, so ergibt sich aus Roebucks Werten

bei 0^0 $K' = 3 \cdot 10^{-2}$

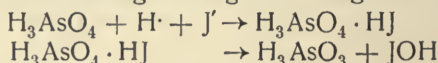
„ 25^0 $K' = 7 \cdot 10^{-2}$, oder nach einer Neubestimmung von Strachan[1481])

$= 4 \cdot 10^{-2}$.

Die vorzügliche Übereinstimmung der gefundenen und kinetisch berechneten Werte von K wird als einer der wenigen bisher gegebenen Beweise für die dynamische Auffassung des chemischen Gleichgewichts als Resultat der Konkurrenz zweier entgegengesetzt verlaufender Reaktionen angeführt; doch muß bemerkt werden, daß in der Wahl des für k_1 benutzten Zahlenwertes eine gewisse Willkür liegt.

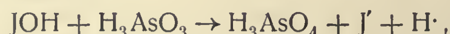
Ähnliche Resultate wurden auch bei Verwendung von HJ statt $KJ + H_2SO_4$

erhalten. Roebuck bringt die Ergebnisse der Geschwindigkeitsgleichung mit der stöchiometrischen Gesamtgleichung durch folgendes Schema in Einklang:



$$H_3AsO_4 + H^{\cdot} + J' \rightarrow H_3AsO_4 \cdot HJ$$
$$H_3AsO_4 \cdot HJ \rightarrow H_3AsO_3 + JOH$$

und für die Gegenreaktion:



$$JOH + H_3AsO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + J' + H^{\cdot},$$

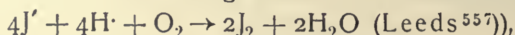
wo die Konzentration der unterjodigen Säure durch das sich momentan einstellende Jodhydrolysengleichgewicht $J_3' + OH' \rightleftarrows JOH + 2J'$ gegeben ist. Die Oxydation von arseniger Säure durch Jod scheint also an dessen Hydrolysenprodukt geknüpft zu sein.

Durch Herabdrückung der H·-Ionen, etwa in bikarbonathaltiger Lösung, wird das Gleichgewicht weitgehend nach links verschoben, so daß arsenige Säure Jod quantitativ zu Jodid reduziert; die Reaktion geht momentan vor sich und spielt in der Jodometrie eine wichtige Rolle (über ihre Fehlergrenzen vgl. [1510]); sie ergänzt die Jodtitration mittelst Thiosulfat insofern, als sie gerade dort anwendbar ist, wo letztere — infolge Bildung von JOH — versagt (vgl. S. 531).

Zahlreicher und mannigfaltiger als die Reduktionsreaktionen $J \rightarrow J'$ sind praktisch vollständig verlaufende Oxydationsreaktionen $J' \rightarrow J$, deren Gleichgewicht also weitgehend zugunsten des Jods gelegen ist. Bei Einwirkung eines Oxydationsmittels auf eine Jodionlösung ist zur Jodabscheidung erforderlich, daß sein Oxydationspotential dem Jodpotential mindestens gleich sei. Da letzteres verhältnismäßig niedrig liegt, so ist die Zahl der Oxydationsmittel für Jodion eine große. Eine Reihe von Potentialen, die Oxydationsreduktionsmittel in 0,2 n-Lösung gegenüber Jod-Jodkaliumlösungen zeigen, hat Bancroft[1030]) gemessen; die Resultate sind jedoch zu ungenau, um mehr als qualitative Schlüsse zuzulassen.

Der Mechanismus dieser Jodabscheidung besteht vielfach in einer einfachen Ladungsübertragung, vielfach auch in der intermediären Bildung von unterjodiger Säure. Für zahlreiche Fälle ist er übrigens noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt.

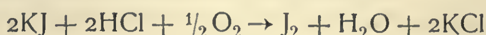
Die Oxydation von Jodion in saurer Lösung (Oxydation von Jodwasserstoffsäure) durch Sauerstoff erfolgt nach der stöchiometrischen Beziehung



$$4J' + 4H^{\cdot} + O_2 \rightarrow 2J_2 + 2H_2O \quad (\text{Leeds}^{557})),$$

deren Gleichgewicht bereits S. 516 erörtert wurde.

Der Mechanismus des Vorganges steht noch nicht fest; die Bildung des stabilen Endprodukts, des Jods, hängt wohl mit dem überaus langsamen Reaktionsverlauf, insbesondere im Dunkeln, zusammen; die Versuche von Creighton und Mackenzie[542]) (vgl. S. 541) weisen auf die Bildung eines wieder verschwindenden Zwischenprodukts hin. Rascher als im Dunkeln erfolgt Jodausscheidung bei Gegenwart von Licht (Lemoine[559])). Die Angabe[560]), daß die Reaktion bezüglich des Jodids von zweiter Ordnung sei, kann mit Rücksicht auf die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen nicht aufrecht erhalten werden. Dagegen ist sie bezüglich des Sauerstoffes von erster Ordnung, wie Leeds[557]) in seiner sich auf verschiedene Jodide und Säuren erstreckenden Arbeit, sowie auch Plotnikow[562]) nachgewiesen haben. Letztgenannter Autor hat insbesondere die Reaktion



$$2KJ + 2HCl + {}^1/_2 O_2 \rightarrow J_2 + H_2O + 2KCl$$

untersucht, und zwar bei starkem Überschuß der übrigen Reaktionskomponenten gegenüber dem Sauerstoff. Er fand dabei, daß die Geschwindigkeit der Abnahme des freien Sauerstoffs im Dunkeln folgender eigentümlichen, empirischen Gleichung folgt:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_D \cdot [O_2]\,[HCl]^{2/3}\,[KJ]^{2/3}.$$

Ganz dieselbe Form, bis auf den Wert der Konstante, hat die Gleichung für die Geschwindigkeit der Lichtreaktion, d. h. die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit im Lichte vermindert um die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion. Die Gesamtreaktion im Licht ist sonach dargestellt durch den Ausdruck:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = (k_D + k_L)[HCl]^{2/3}\,[KJ]^{2/3}\,[O_2].$$

Die Lichtreaktion überwiegt die Dunkelreaktion bei weitem, indem letztere unter den Versuchsbedingungen nur 0,7 Proz. der ersteren betrug.

Die Konstante der Lichtreaktion k_L ist proportional der Lichtintensität (Leeds[557]), auch bei anderen Säuren (de Hemptinne[560]); aus ihrem Temperaturverlauf folgt $\frac{k_{t+10}}{k_t} = 1{,}39$.

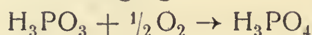
Katalysatoren beeinflussen den Exponenten der Dunkelreaktion. Als solche wirken Cu, das die Geschwindigkeit noch in einer Konzentration von 0,00005 n $CuSO_4$ verdoppelt und dem Exponenten den Wert $^4/_5$ erteilt, ferner $Fe^{\cdot\cdot}$, dessen Wirksamkeit aber im Verlauf der Reaktion abnimmt, ferner das selbst noch in einer Konzentration von $6 \cdot 10^{-8}$ stark beschleunigende KNO_2, mit dem die Reaktion in kurzer Zeit zu Ende geht. Cadmiumsalze wirken selbst in saurer Lösung infolge Bildung des Komplexes CdJ_3' [1503]) stark hemmend. Die Lichtreaktion wird durch $CuSO_4$ etwas verzögert.

Leeds[557]) hat einen Einfluß des Anions der zugesetzten Säure zu finden geglaubt, indem sich die abgeschiedenen Jodquantitäten in gleichen Zeitabschnitten bei Anwendung von H_2SO_4 statt HCl wie 1 : 1,45, im elektrischen Licht wie 1 : 1,86 verhielten und dieses Verhältnis auch mit der Farbe des angewendeten Lichtes wechselte. Demgegenüber fand Plotnikow die Reaktionskonstante bei Verwendung von Schwefelsäure und Salzsäure praktisch identisch ($k = 33{,}3 \cdot 10^{-4}$ bei HCl, $37{,}6 \cdot 10^{-4}$ bei H_2SO_4), so daß die Angaben von Leeds jedenfalls auf den erwähnten Einfluß von Katalysatoren zurückzuführen sind, eine Erklärung, die vielleicht auch auf Angaben Pinnows[563]) zutrifft, der für HCl im Licht wie im Dunkeln eine doppelt so starke Wirkung als für Schwefelsäure konstatierte. Die von letzterem Autor angegebene viel geringere Wirksamkeit der Phosphorsäure gegenüber Schwefelsäure (1 : 5,7) ist wahrscheinlich auch auf deren geringeren Dissoziationsgrad zurückzuführen.

Versuche mit Lichtfiltern von Jodkalium- und Sauerstofflösungen, Salzsäure und dem Reaktionsgemenge zeigten, daß diese Zwischenschaltungen ohne Einfluß auf die Reaktion sind. Es geht also hier eine sehr geringe, nicht wahrnehmbare Absorption mit starker chemischer Aktivierung Hand in Hand. Daß aber photochemische Energie absorbiert wird, ergibt sich daraus, daß die Fluoreszenz von Chinin- und Akridinsulfatlösungen durch das Reaktionsgemenge herabgesetzt wird (Pinnow[563])); diese Stoffe erweisen sich als optische Sensibilisatoren für HJ; ihre Wirkung wird aber eingeschränkt oder vernichtet durch Zusatz von Schwefelsäure. Wie bei der Zersetzung von

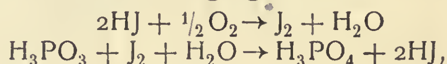
gasförmigem HJ, so wird auch hier die Lichtwirkung durch das stark absorbierende ausgeschiedene Jod vermindert (bei größeren Konzentrationen als die von Plotnikow verwendeten). Die Resultate Pinnows, Gombergs[564]) und Straubs[565]), daß Chininsulfat, Äskulin und Chloroform eine zunehmende Beschleunigung erzeugen, wurden auch von Plotnikow bestätigt. Die Behauptung von Straub, daß eine Dunkelwirkung fluoreszierender Substanzen auf die Reaktion stattfinde, ist von Jodlbauer[566]) widerlegt.

In Zusammenhang mit dieser Jodfällung durch Sauerstoff steht ein Fall von photochemischer Katalyse, nämlich die durch die Anwesenheit von Jodion induzierte Oxydation von phosphoriger Säure durch Luftsauerstoff, entsprechend dem Gesamtvorgang



$$H_3PO_3 + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow H_3PO_4$$

(Luther und Plotnikow[567])). Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ohne Katalysator ist im Licht wie im Dunkeln praktisch null. In Gegenwart von J′-Ion läuft sie aber in zwei Teilvorgängen ab:



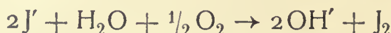
$$2HJ + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow J_2 + H_2O$$
$$H_3PO_3 + J_2 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2HJ,$$

von denen der erstere nach obigem durch Licht beschleunigt, der letztere hingegen nicht beeinflußt wird. Wenn die Konzentration von H_3PO_3 und KJ als konstant betrachtet werden kann, so ist die Geschwindigkeit der gesamten Konzentrationsänderung des Jods gleich der Summe der beiden Partialgeschwindigkeiten:

$$\frac{d[J_2]}{dt} = \frac{d[J_2]_1}{dt} + \frac{d[J_2]_2}{dt} = k_1\,I\,[O_2] - k_2[J_2],$$

wo I die Lichtintensität bedeutet. Bei konstanter Sauerstoffkonzentration ergibt sich für das stationäre Gleichgewicht $[J_2]_\infty = \frac{k_1}{k_2} \cdot I$, d. h. im scheinbaren photochemischen Gleichgewicht (im stationären Zustande) entspricht jeder Lichtstärke eine ganz bestimmte Dauerkonzentration des Jods, unabhängig von der Vorgeschichte des Systems. Im Dunkeln ist sie null; sie steigt proportional mit der Lichtstärke an und wird nach dem Erlöschen der Lichtquelle wieder null.

Jodidlösungen nehmen bei Einwirkung von Sauerstoff langsam alkalische Reaktion an, nach



$$2J' + H_2O + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow 2OH' + J_2$$

(Loew[558]); vgl. auch [398, 400])), welche Reaktion gleichfalls lichtempfindlich ist. Sie erfolgt bei NaJ ebenso rasch wie bei KJ; die Lichtempfindlichkeit bei den Jodiden des Ba, Sr, Ca steigt mit fallendem Atomgewichte; sehr lichtempfindlich sind die Jodide des Fe und Zn. Bei Anwesenheit von Zellulose steigt die Jodausscheidung, weil ein Teil des Metallhydroxyds durch die Zellulose gebunden wird. CdJ_2 bläut im Lichte und an der Luft stärkehaltiges Papier direkt, wahrscheinlich wegen der Unfähigkeit, ein Perjodid zu bilden; die anderen Jodide bewirken Gelb- bis Braunfärbung, die erst beim Einbringen in Wasser infolge Dissoziation der Polyjodide in Blau übergeht (Berridge[1006])). Über die Induktion dieser Reaktion durch Chromsäure siehe S. 549.

Bei Abwesenheit von Sauerstoff und Licht erfolgt weder in saurer noch in neutraler Lösung eine Oxydation von J′ zu Jod (Lind[1428])). Die gegenteiligen Befunde von Leeds[1254]) (Oxydation in schwefelsaurer Lösung in

einer CO_2-Atmosphäre), von Szilard[1210]) (Oxydation durch gewisse Oxyde und Mineralien in neutraler Lösung), sowie von Vidan[561]) scheinen nicht einwandfrei zu sein. Die Beobachtung von Ferrière[569]), daß bei Zusatz von Äther zur Lösung eines Jodids mit der Zeit Jod frei wird, ist auf Gegenwart von Äthylperoxyd zurückzuführen (Ditz[1211])).

Die bei Zersetzung äquivalenter Jodidlösungen durch ultraviolettes Licht ausgeschiedenen Jodmengen fand Roß[572]) der Lichtstärke annähernd proportional und vom Kation unabhängig; wahrscheinlich handelt es sich auch hier um eine durch die Strahlung beschleunigte Oxydation von J' durch gelösten Luftsauerstoff. Über die Einwirkung ultravioletter Strahlen auf saure J'-Lösungen vgl. [1381]).

Creighton und Mackenzie[542]) untersuchten die photochemische Oxydation des HJ unter dem Einfluß der Radiumstrahlung. Sie fanden, daß im Dunkeln in sehr reinem Wasser die Reaktion ohne Radium bis zu einem gewissen Gleichgewicht vor sich geht; in gewöhnlichem destilliertem Wasser sind Verunreinigungen vorhanden, die zwar die Jodauscheidung beschleunigen, aber gleichzeitig eine andere Reaktion einleiten, die, selbst in reinstem Leitfähigkeitswasser, zum Verbrauche des ausgeschiedenen Jods führt, wodurch es kommt, daß die Jodausscheidung ein Maximum erreichen kann, um dann unbegrenzt zu fallen. Bis 24° wird die Jodausscheidung durch Anwesenheit des Radiums vergrößert; darüber hinaus (bis 36°) beschleunigt aber die Strahlung die jodverbrauchende Reaktion so stark, daß es wieder zur Bildung eines Maximums kommt. Es scheint also durch die Radiumstrahlung die Bildung desselben Zwischenprodukts hervorgerufen zu werden wie durch die Verunreinigungen im Wasser. Merkwürdig ist, daß β- und γ-Strahlen zusammen eine geringere Wirkung geben als die γ-Strahlen allein, was auf eine Beschleunigung der jodverbrauchenden Reaktion durch die β-Strahlen zurückzuführen ist. Bei Abwesenheit von Sauerstoff tritt auch bei Bestrahlung mit Radium keine Zersetzung des HJ ein. Die Zersetzung einer 40proz. HJ-Lösung bei Radiumbestrahlung verhält sich zu der durch die einfache Dunkelreaktion bedingten wie 1,1 : 1 (Pellini und Vaccari[568])).

Diese eigentümlichen und undurchsichtigen Verhältnisse scheinen durch Untersuchungen von Kailan[1429]) und Lind[1428]) eine gewisse Klärung erfahren zu können. Danach geht der durch die Radiumstrahlung beschleunigten Reaktion der Jodentbindung durch gelösten Luftsauerstoff zu gewissem Betrage Wasserstoffentwicklung und H_2O_2-Bildung (bei Einwirkung von Emanation) parallel. Befreit man die Lösung durch Auskochen im Vakuum von ihrem Luftgehalt, so geht die Oxydationsgeschwindigkeit stark zurück. Diese nimmt im übrigen langsamer zu als der Jodidgehalt der bestrahlten Lösung, auch langsamer als die Stärke des strahlenden Präparates.

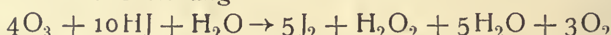
Die Einwirkung von Ozon auf Jodion führt zum Teil auch zu höheren Oxydationsstufen des Jods. Ozon und schwach befeuchtetes KJ geben KJO_3 und freies Jod (Berthelot[571])). Wird das Gas in neutrale KJ-Lösung eingeleitet, so entsteht unter Alkalischwerden der Flüssigkeit neben KJO_4 (Péchard[1016])) freies Jod und vielleicht auch primär JOH (Garzarolli-Turnlackh[1041])); das KJO_4 verschwindet nach Péchard infolge Reaktion des Perjodats mit Jodion unter Bildung von freiem Jod (vgl. S. 522); das JOH, sei es nun primär oder durch Einwirkung des entstandenen Alkalis auf das freie Jod entstanden, verwandelt sich weiterhin in Jodat. Beim nach-

träglichen Ansäuern der Lösung scheidet der in Form der höheren Jodsauerstoffverbindungen vorhandene aktive Sauerstoff des Ozons Jod aus, entsprechend der Gesamtgleichung



$$O_3 + 2HJ \rightarrow O_2 + H_2O + J_2.$$

Hierauf basiert die jodometrische Bestimmung des Ozons (Ladenburg und Quasig[1205]), Babo und Claus[1249]), Andrews und Tait[1250])). Beim Einleiten von Ozon in angesäuerte KJ-Lösung wird mehr Jod ausgeschieden als obiger Gleichung entspricht, was auf Bildung von H_2O_2 beruht[1205]). Dieses wurde durch die Nachbläuung der Lösung bei Gegenwart von Stärkekleister und direkt durch die Titansäurereaktion nachgewiesen. Nach Treadwell und Anneler[1206]) ist die Entstehung von H_2O_2 durch den naszierenden Sauerstoff bedingt. Der Gesamtverlauf der Reaktion wird nahezu quantitativ durch die Gleichung



$$4O_3 + 10HJ + H_2O \rightarrow 5J_2 + H_2O_2 + 5H_2O + 3O_2$$

wiedergegeben. Die Angabe von Brunck[1039]), daß nur die in saurer Lösung ausgeschiedenen Jodmengen richtige Werte für den Ozongehalt ergeben, ist unrichtig[1205]) (vgl. auch [398])).

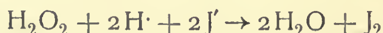
Nach Engler und Wild[1207]) tritt bei der Einwirkung von Ozon auf KJ-Lösung eine Nebelbildung auf, die nach einigen Minuten durch Auflösung in der Flüssigkeit wieder verschwindet und von den genannten Autoren als J_2O_5 angesprochen wird. Nach Garzarolli-Turnlackh kann das entstehende Produkt aber nicht J_2O_5 allein sein, da es auf arsenigsaures Alkali einwirkt.

Die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodion in saurer Lösung hat als empfindlicher Nachweis für H_2O_2 (durch Jodkaliumkleister) schon frühzeitig die Aufmerksamkeit der Forscher (Schönbein[1304]), M. Traube[1305])) auf sich gelenkt und lieferte gleichzeitig eines der ersten Beispiele von kinetischer Reaktionsverfolgung (Harcourt und Esson[1306])), die bei Konstanthaltung von Jodion (durch Thiosulfatzusatz) den monomolekularen Charakter in bezug auf H_2O_2 erwies. Die Gesamtreaktion verläuft bimolekular, wie Noyes und Scott[1307]) feststellten, und zwar nach dem Mechanismus



$$H_2O_2 + J' \rightarrow H_2O + JO'$$
$$JO' + 2H^{\cdot} + J' \rightarrow H_2O + J_2,$$

von denen der erste Vorgang meßbar langsam und daher geschwindigkeitsbestimmend, der letztere unmeßbar rasch vor sich geht. Die in die Gesamtreaktion



$$H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2J' \rightarrow 2H_2O + J_2$$

eingehenden $H^{\cdot}$-Ionen sind als solche auf die maßgebende erste Stufe einflußlos; sie wirken bloß katalytisch (Magnanini[1308])), und zwar mit einer ihrer Konzentration proportionalen Beschleunigung (Brode[1029])). Demnach lautet die vielfach bestätigte, allerdings die Versuchsergebnisse selbst derzeit noch nicht völlig befriedigend wiedergebende Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = (k + \varkappa[H^{\cdot}])\,[H_2O_2]\,[J'],$$

wo $k = 0{,}66$ (bei 25^0), wenn die Konzentrationen in g-Äquivalenten/Liter angegeben sind.

Außer durch $H^{\cdot}$-Ion wird die in Rede stehende Reaktion noch durch viele andere Katalysatoren beschleunigt (Schönbein[1304]), Traube[1305]),

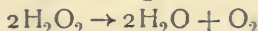
Brode[1029]), Wolff und de Stöcklin[1318])), hauptsächlich wohl durch solche, die in mehreren Oxydationsstufen auftreten können (Eisensalze, in essigsaurer und oxalsaurer Lösung alsbald inaktiv werdend, Kupfersalze, wenn auch in minderem Betrage, insbesondere aber Fe + Cu, und zwar in einem das additive Maß weit übersteigenden Grade, Wolframsäure, Molybdänsäure usw.). Speziell die Molybdänsäurekatalyse ist von Brode[1029]) eingehend untersucht worden, der an dieser sehr durchsichtigen Zwischenreaktionskatalyse den ersten Fall einer durch den Katalysator (MoO_3) bewirkten Abänderung des Reaktionsmechanismus und der Reaktionsordnung realisieren konnte, eine notwendige Folge der Superposition der katalysierten und der katalysierenden Reaktion; letztere spielt sich meßbar langsam (Geschwindigkeitskonstante k') zwischen einer außerordentlich schnell durch H_2O_2 regenerierbaren Oxydationsstufe der Molybdänsäure (Persäure) und J'-Ion unter Ausscheidung von Jod ab. Diese Superposition führt zu der Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k\,[H_2O_2]\,[J'] + k'\,[MoO_3]\,[J']$$
$$= k\left([H_2O_2] + \frac{k'}{k}\,[MoO_3]\right)[J'],$$

die einer scheinbaren Herabminderung der Reaktionsordnung in bezug auf H_2O_2 durch Molybdänsäurezusatz gleichkommt.

Über die auf der H_2O_2-HJ-Reaktion beruhende, theoretisch vorausberechenbare, beschleunigende Funktion der Jodionen bei der Oxydation von Thiosulfat zu Tetrathionat durch Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung siehe Abel[1300]).

Ihrem Gesamtverlauf nach wesentlich andersartig ist die H_2O_2-J'-Reaktion in neutraler Lösung. Mit Übergehung einiger teils irriger, teils unbestimmter und wenig wertvoller Angaben (Meißner[1194]), Struve[1309]), Loew[1310]), Houzeau[1311]), Schönbein[1312]), Schmidt[1313]), Weltzien[1199]), Berthelot[1314])), war es Schöne[1040]), der die katalytische Natur des Jodids bei der unter stöchiometrischer Sauerstoffentwicklung und nur spurenweiser Jodausscheidung eintretenden Zersetzung



$$2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2$$

erkannte. Ihren in bezug auf H_2O_2 genau monomolekularen Charakter stellten in einer ausgezeichneten Experimentalarbeit Bredig und Walton[1303]) fest, die zugleich den Nachweis führten, daß die Geschwindigkeit proportional dem Katalysator J' ist, und der somit bestehenden, vielfach bestätigten Geschwindigkeitsgleichung

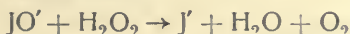
$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k\,[J']\,[H_2O_2]$$
$$k = 1{,}33 \qquad (\text{bei } 25^0)$$

unter Widerlegung anderer Deutungen (Péchard[1016])) die Interpretation gaben, daß in neutraler Lösung der meßbar langsam verlaufenden ersten Stufe



$$H_2O_2 + J' \rightarrow H_2O + JO'$$

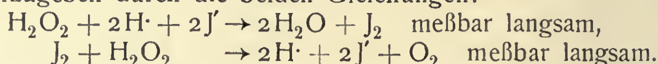
die unmeßbar schnelle zweite Stufe



$$JO' + H_2O_2 \rightarrow J' + H_2O + O_2$$

folgt, wodurch auch das Verhältnis der numerischen Beträge der Geschwindigkeitskoeffizienten der Jodentbindung in saurer, der Sauerstoffentbindung in neutraler Lösung ($0{,}66 : 1{,}33 = 1 : 2$) seine Erklärung finden würde. Daß in

saurer Lösung Jod und nicht Sauerstoff entwickelt wird, wäre dann darauf zurückzuführen (Brode[1315])), daß bei Gegenwart von Säure $JO' + H^{\cdot} \rightarrow J_2$ noch um vieles rascher verliefe als $JO' + H_2O_2 \rightarrow O_2$. Indessen konnte Abel[1302]) nachweisen, daß der Mechanismus denn doch ein anderer sei, indem die Katalyse nicht durch das Zusammenwirken von zwei nacheinander, sondern von zwei gleichzeitig gegeneinander verlaufenden Reaktionen zustande kommt, nämlich der Jodausscheidung durch H_2O_2 und der Jodreduktion durch H_2O_2 unter Sauerstoffentwicklung nach der S. 533 erörterten Gesamtgleichung. Somit ist der Mechanismus dieser Katalyse in seinen Hauptmerkmalen wiederzugeben durch die beiden Gleichungen:



$$H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2J' \rightarrow 2H_2O + J_2 \quad \text{meßbar langsam,}$$
$$J_2 + H_2O_2 \rightarrow 2H^{\cdot} + 2J' + O_2 \quad \text{meßbar langsam.}$$

Gehen beide meßbar langsam verlaufenden Vorgänge in gleichem Zeitmaß vor sich, so gleichen sich sämtliche übrigen Veränderungen aus, und es resultiert eine scheinbar katalytische H_2O_2-Zersetzung, die, da nachgewiesenermaßen (S. 533) auch die Geschwindigkeit der Gegenreaktion proportional der H_2O_2-Konzentration ist, zur obigen Differentialgleichung mit dem doppelten Geschwindigkeitskoeffizienten der $H_2O_2 \rightarrow J_2$-Reaktion $(2 \cdot 0{,}66 = 1{,}33)$ führen muß. Diese Einregulierung auf gleiches Zeitmaß wird in einer H_2O_2, J' und J_2 enthaltenden Lösung bei Gegenwart eines genügend großen Reservoirs von $H^{\cdot}$-Ionen entsprechend kleiner Konzentration im allgemeinen allmählich selbsttätig erfolgen, da jeder der beiden genannten Vorgänge mit seinem Verlaufe die den Gegenvorgang begünstigenden Bedingungen schafft; von diesem Zeitpunkt an, der bei entsprechend gewählten Anfangsbedingungen natürlich auch auf den Reaktionsbeginn verlegt werden kann, erfolgt praktisch ausschließlich Sauerstoffentwicklung, also reine katalytische H_2O_2-Zerlegung, die mithin bei geeigneter J_2- und J'-Konzentration auch in (analytisch) saurer Lösung ermöglicht erscheint, während bis zum Eintritt des stationären Zustandes die Reaktionsprodukte Sauerstoff und Jod sind. In neutraler Lösung sowie auch in (analytisch) saurer Lösung bei Gegenwart eines Neutralsalzes der betreffenden schwachen Säure in genügender Menge*) stellt sich dieser stationäre Zustand der „Jod-Jodionen-Katalyse" auch ohne ursprünglichen Zusatz von Jod und bei allen Jodidkonzentrationen nach außerordentlich kurzer Zeit ein, da schon minimale Jodausscheidung, die tatsächlich stets beobachtet wird, genügt, um durch die in äquivalentem Betrage auftretenden OH'-Ionen die Sauerstoffentwicklung so zu beschleunigen, daß die Gegenreaktion weiterer Jodausscheidung alsbald ausgeglichen wird. Drückt man aber, etwa durch Zusatz von Thiosulfat, die Jodkonzentration selbst auch unter diesen erforderlichen kleinen Betrag herab, so hört die Sauerstoffentwicklung sofort auf.

Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Jodsäure vgl. Auger[1401]).

Die Jodentwicklung aus J' durch die Halogene Brom und Chlor



$$Br_2 + 2J' \rightarrow 2Br' + J_2$$

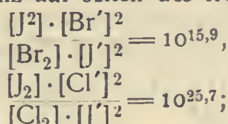


$$Cl_2 + 2J' \rightarrow 2Cl' + J_2$$

mag wohl als typisches Beispiel für J'-Oxydation zu J durch einfache Ladungs-

*) Die durch Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation bewirkte auffällige Verschiedenheit des Reaktionsverlaufs läßt sich als Vorlesungsversuch zur Demonstrierung des Massenwirkungsgesetzes verwerten (Abel[1316])).

übertragung gelten. Beide Reaktionen führen zu Gleichgewichten, die, wie sich aus den Normalpotentialen (+ 0,63, + 1,10, + 1,39 für an freiem Halogen molare Lösungen) ergibt, ganz auf seiten des freien Jods gelegen sind:



$$\frac{[J^2]\cdot[Br']^2}{[Br_2]\cdot[J']^2} = 10^{15,9},$$

$$\frac{[J_2]\cdot[Cl']^2}{[Cl_2]\cdot[J']^2} = 10^{25,7};$$

sowohl Chlor als Brom scheiden also aus Jodidlösungen Jod quantitativ ab. Die Wärmetönung der Reaktion



$$KJ_{aq} + Cl = KCl_{aq} + J_{fest}$$

beträgt nach Thomsen[408]) im Mittel 26200 cal. Die von Berthelot[417]) angegebenen Substitutionswärmen für den Ersatz von Jod durch Chlor bei verschiedenen Metallsalzen enthalten auch die Lösungswärmen und sind daher einer Diskussion nicht zugänglich (vgl. daselbst auch Angaben über die Substitutionswärme in organischen Verbindungen). Über den Umsatz der Jodide mit verschiedenen Halogenverbindungen vgl. [1005]).

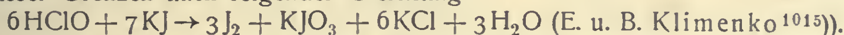
Die Wechselwirkung zwischen den Halogenen und Jodion verläuft indessen nicht immer im Sinne einfacher Substitution. In Borsäure oder Hydrocarbonat-Kohlensäurelösungen entsteht nach Bray durch die Einwirkung von Chlor auf primär gebildetes Jod auch Jodat. In stark salzsauren Lösungen, also bei Anwesenheit von Cl', wird JCl gebildet, das aber infolge des nunmehr stark linksseitigen Gleichgewichts



$$JCl + H_2O \rightleftarrows JOH + HCl$$

stabil ist, so daß die Jodatbildung über JOH unterbleibt[749]).

Unterchlorige Säure reagiert mit neutraler J'-Lösung innerhalb gewisser Grenzen nach folgender Gleichung



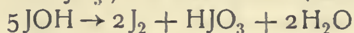
$$6HClO + 7KJ \rightarrow 3J_2 + KJO_3 + 6KCl + 3H_2O$$ (E. u. B. Klimenko[1015])).

Nach Bray[400a,b]) verschwindet hierbei HClO momentan. Jodat entsteht langsam unter mit der Verdünnung abnehmender Geschwindigkeit, in schwach saurer (Borsäure-)Lösung nur spurenweise neben J_2. Möglicherweise erfolgt hier momentan die Zwischenreaktion



$$HClO + J' \rightarrow JOH + Cl',$$

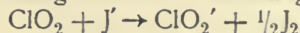
während anschließend JOH in JO_3' übergeht. Doch weist die stöchiometrische Gabelung zwischen J_2 und JO_3', die nicht der Reaktion



$$5JOH \rightarrow 2J_2 + HJO_3 + 2H_2O$$

entspricht, darauf hin, daß der primäre Vorgang vielleicht doch verwickelter ist (vgl. auch [1012]).

Die Reaktion zwischen Chlordioxyd und Jodion verläuft in neutraler oder nahezu neutraler Lösung nach der Gleichung



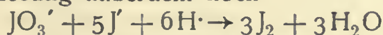
$$ClO_2 + J' \rightarrow ClO_2' + \tfrac{1}{2}J_2$$

für sich allein, während sich in schwach saurer noch



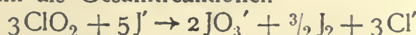
$$3ClO_2' + 2J' \rightarrow 2JO_3' + 3Cl',$$

in stärker saurer Lösung außerdem noch



$$JO_3' + 5J' + 6H^{\cdot} \rightarrow 3J_2 + 3H_2O$$

anschließt, so daß dann als Gesamtreaktionen



$$3ClO_2 + 5J' \rightarrow 2JO_3' + \tfrac{3}{2}J_2 + 3Cl'$$

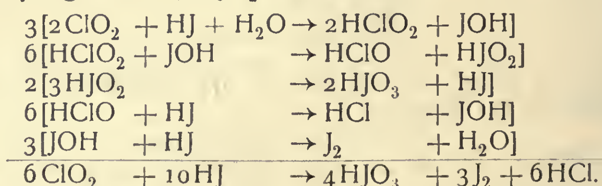
bzw.



$$ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} \rightarrow \tfrac{5}{2}J_2 + Cl' + 2H_2O$$

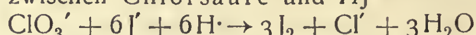
beobachtet werden. Nun ist zwar nachweisbar, daß ClO_2 momentan zu ClO_2' reduziert wird, unwahrscheinlich ist aber, daß J' in direkter Reaktion zu JO_3'

oxydiert wird; dagegen spricht sowohl die stöchiometrische Gabelung in J_2 und JO_3', die eine verwickeltere Zwischenreaktion voraussetzt, ferner die Tatsache, daß $H^\cdot$ und freies J_2 den Vorgang beschleunigen, überschüssiges JO_3' ihn aber verzögert. Mit Rücksicht auf diese Befunde gibt Bray[400a, b] unter Annahme der jodigen Säure, HJO_2, als Zwischenstufe folgendes Schema:



$$\begin{array}{llll} 3[2ClO_2 + HJ + H_2O & \rightarrow 2HClO_2 & + JOH] \\ 6[HClO_2 + JOH & \rightarrow HClO & + HJO_2] \\ 2[3HJO_2 & \rightarrow 2HJO_3 & + HJ] \\ 6[HClO \quad + HJ & \rightarrow HCl & + JOH] \\ 3[JOH \quad + HJ & \rightarrow J_2 & + H_2O] \\ \hline 6ClO_2 \quad + 10HJ & \rightarrow 4HJO_3 & + 3J_2 + 6HCl. \end{array}$$

Die Reaktion zwischen **Chlorsäure** und HJ



$$ClO_3' + 6J' + 6H^\cdot \rightarrow 3J_2 + Cl' + 3H_2O$$

erfolgt wesentlich langsamer als die analogen Reaktionen mit $HBrO_3$ oder HJO_3[1018]). Ihre Geschwindigkeit ist nach Schlundt[1020]), Bray[400, 1019]) und Sand[1022]), sofern die der Folgereaktion $ClO_3' \rightarrow Cl'$ vernachlässigt werden kann, entsprechend dem Verlauf der übrigen Halogenat-J'-Oxydationen gegeben durch:

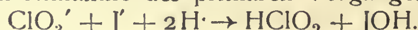
$$-\frac{d[ClO_3']}{dt} = k_1 [ClO_3'] [J'] [H^\cdot]^2;$$

ist Cl' von Anfang an anwesend, so gilt:

$$-\frac{d[ClO_3']}{dt} = [ClO_3'] [H^\cdot]^2 (k_1 [J'] + k_2 [Cl']),$$

wo (Konzentrationen in Molen/l) $k_1 =$ etwa $1{,}3 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ (bei 30°) und $\frac{k_{t+10}}{k_t} =$ etwa 2,6.

Eine Deutung dieser Gleichung liegt nach Bray in der durch Analogieschlüsse nahegelegten Annahme des primären Vorganges



$$ClO_3' + J' + 2H^\cdot \rightarrow HClO_2 + JOH.$$

Die Reaktion verläuft indessen sowohl stöchiometrisch (vgl. Mac Crae[1021])) als kinetisch nicht so glatt, als durch obige Gleichungen ausgedrückt wird; insbesondere bei niedriger J'-Konzentration treten noch nicht geklärte Unregelmäßigkeiten auf, auch wirkt das ausgeschiedene Jod etwas verzögernd, und daß sich auch die undissoziierte $HClO_3$ an der Reaktion beteiligen dürfte, scheint daraus hervorzugehen, daß die Geschwindigkeit der Jodentwicklung durch geringen Wasserzusatz zur stark salzsauren Lösung herabgemindert wird [1235, 1236, 1237]). Auch eine über den stöchiometrischen Betrag hinausgehende Jodausscheidung infolge Oxydation des als Induktor wirkenden J' durch Luftsauerstoff ist beobachtet worden[1237]). $Fe^{\cdot\cdot}$ wirkt katalytisch.

Die Reaktion zwischen **Bromsäure** und HJ ist in dem Abschnitt „Brom" dieses Handbuchs (S. 312) ausführlich besprochen. Auch sie verläuft unter intermediärer Bildung von JOH. Die Reaktion zwischen **Jodsäure** und HJ siehe S. 549.

Die Reaktion zwischen **Salpetersäure** und J' verläuft nach Eckstädt[1037]) entsprechend der Gleichung

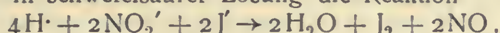


$$NO_3' + 2H^\cdot + 2J' \rightarrow NO_2' + H_2O + J_2$$

und ist rascher als die mit HNO_2. Sie wird durch $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen beschleunigt,

durch das gebildete Jod verzögert, wie sich bei direktem Zusatz von Jod zeigt. Wenn die Reaktion die Hälfte bis zwei Drittel des vorhandenen HJ verbraucht hat, was der Bildung von HJ_3 entspricht, so tritt eine auffallende Verzögerung ein, die Geschwindigkeit schwankt in unregelmäßiger Weise, worauf dann die Reaktion plötzlich zu Ende verläuft. Eckstädt versucht dies durch die Annahme einer langsamen Reaktion zwischen HNO_3 und J_3' oder durch Bildung von kolloidem Jod zu erklären.

Zwischen salpetriger Säure und J' vollzieht sich nach Volhard[1036]) bei Luftabschluß in schwefelsaurer Lösung die Reaktion

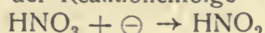


$$4H^{\cdot} + 2NO_2' + 2J' \rightarrow 2H_2O + J_2 + 2NO,$$

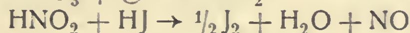
wobei sich das gebildete NO in Wasser löst. Bei Luftzutritt oxydiert es sich, jedoch nicht vollständig, zu HNO_2, so daß diese dann gewissermaßen als Katalysator wirkt (Eckstädt[1037])). Daß bei der erwähnten Reaktion auch Bildung von J_3OH erfolgt, ist aus Versuchen Skrabals und Raschigs (S. 459) zu schließen. Die Reaktion ist bezüglich HNO_2 von zweiter Ordnung (Schükarew[549]), Eckstädt[1037])) und wird durch Keime, durch das gebildete J_2, sowie durch Weiteroxydation der Reaktionsprodukte durch Luftsauerstoff beschleunigt.

Die Reaktion zwischen $(HNO_3 + HNO_2)$ und J' stellt sich als die infolge Vermehrung der $H^{\cdot}$-Konzentration durch HNO_3 beschleunigte Reaktion $HNO_2 + J'$ dar (Eckstädt[1037])), neben welcher unbeeinflußt die Reaktion $HNO_3 + J'$ verläuft.

Die Wechselwirkung zwischen salpetriger und Jodwasserstoffsäure veranlaßt die eigentümliche Erscheinung der scheinbar kathodischen Jodabscheidung bei Elektrolyse einer jodidhaltigen angesäuerten Nitratlösung, indem der Strom in der Reaktionenfolge



$$HNO_3 + \ominus \rightarrow HNO_2$$



$$HNO_2 + HJ \rightarrow {}^1/_2 J_2 + H_2O + NO$$

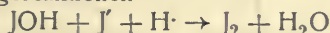
als Induktor wirkt (Luther und Schilow[556])).

Die Reaktion zwischen Persulfat und J' vollzieht sich, nicht unähnlich der H_2O_2-Reaktion, sehr wahrscheinlich zunächst über JOH als Zwischenstufe:



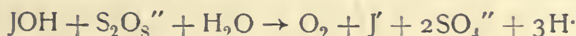
$$S_2O_8'' + J' + H_2O \rightarrow JOH + H^{\cdot} + 2SO_4'',$$

worauf sich als Folgereaktionen



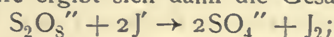
$$JOH + J' + H^{\cdot} \rightarrow J_2 + H_2O$$

oder



$$JOH + S_2O_8'' + H_2O \rightarrow O_2 + J' + 2SO_4'' + 3H^{\cdot}$$

oder beide gleichzeitig anschließen. In saurer Lösung vollzieht sich praktisch nur die erste der Folgereaktionen unter quantitativer Jodausscheidung; zusammen mit der Vorstufe ergibt sich dann die Gesamtreaktion:



$$S_2O_8'' + 2J' \rightarrow 2SO_4'' + J_2;$$

ihre Geschwindigkeit wird dargestellt durch die Gleichung:

$$\frac{d[J_2]}{dt} = -\frac{d[S_2O_8'']}{dt} = k[S_2O_8''][J'],$$

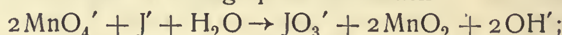
wo k (im Mittel) = 0,16 bei 25° (Price[1026])), sofern die Zeit in Minuten, die Konzentration in Mol/l gezählt wird.

In schwach saurer Lösung hat Marshall[1028]) langsame Bildung von Jodsäure beobachtet, die aber offenbar nicht der Weiteroxydation des gebildeten Jods, sondern der Umwandlung von J_2 oder JOH in Jodat zuzuschreiben ist.

35*

In alkalischer Lösung geht dieser Jodatbildung Sauerstoffentwicklung parallel, indem unter diesen Verhältnissen die zweite der Folgereaktionen an Ausmaß gewinnt. Auf Bildung von Jodat sind offenbar auch die Unrichtigkeiten bei der jodometrischen Titration von Persulfat in neutraler Lösung[1491]) zurückzuführen. Übrigens erhält man selbst in stark saurer Lösung Jodat statt Jod, sofern man die J'-Konzentration (durch Zusatz von $AgNO_3$) stark herabdrückt, indem dann das Gleichgewicht der erstgenannten Folgereaktion weitgehend nach der Seite der unterjodigen Säure rückt, die weiterhin in bekannter Weise in Jodid und Jodat zerfällt; Dittrich und Bollenbach[1027]) konnten auf diese Weise AgJ zu $AgJO_3$ oxydieren. Die S_2O_8''-J'-Reaktion wird durch Katalysatoren, wie Fe··, Fe···, Cu··, Mn··, beschleunigt[1026]). Sie ist die maßgebende Zwischenreaktion bei Oxydation von unterphosphoriger Säure durch Persulfat bei Gegenwart von Jodion als „Sauerstoffüberträger"[1027a]).

Permanganat und KJ reagieren nach Péan de St. Gilles[1013]) und Reinige[1014]) in neutraler Lösung quantitativ nach



$$2MnO_4' + J' + H_2O \rightarrow JO_3' + 2MnO_2 + 2OH';$$

bei der Reaktion tritt die Färbung des freien Jods auf, die aber rasch wieder verschwindet. Die Reaktion verläuft sehr rasch, ist jedoch keine momentane; in schwach saurer Lösung geht sie nur bis zu freiem Jod:



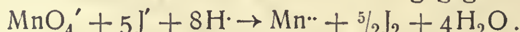
$$MnO_4' + 3J' + 4H^{\cdot} \rightarrow MnO_2 + {}^3/_2 J_2 + 2H_2O,$$

beim Ansäuern mit Schwefelsäure erfolgt hierauf:



$$MnO_2 + 2J' + 4H^{\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + J_2 + 2H_2O;$$

somit ist die Gesamtreaktion in stark saurer Lösung gegeben durch



$$MnO_4' + 5J' + 8H^{\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + {}^5/_2 J_2 + 4H_2O.$$

Nach Bray[400]) ist auch hier das Auftreten von JOH als Zwischenstufe anzunehmen; dies geht auch aus den Untersuchungen von Skrabal und Buchta[749]) (S. 459) hervor.

Die Reaktion zwischen Chromat bzw. Bichromat und J', die zur Urtiterstellung in der Jodometrie Verwendung findet, ist gegeben durch die Gesamtgleichung[1230, 1231]):



$$2CrO_4'' + 9J' + 16H^{\cdot} \rightarrow 3J_3' + 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 8H_2O,$$

bzw.



$$Cr_2O_7'' + 9J' + 14H^{\cdot} \rightarrow 3J_3' + 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7H_2O$$

und wurde von Seubert und seinen Mitarbeitern[1031, 1032, 1033]) untersucht. Der Reaktionsverlauf folgt in KJ-HJ-Lösungen der Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = [Cr_2O_7''][J'][H^{\cdot}](k_1[H^{\cdot}] + k_2).$$

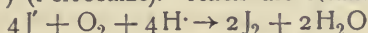
Zu etwas abweichenden Resultaten ist de Lury[1046]) gelangt. Nach ihm stellt sich die Geschwindigkeit der Bildung von J_2 bzw. J_3' durch folgende Gleichung dar:

$$\frac{d[J_3']}{dt} = k[Cr_2O_7''][H^{\cdot}]^2([J'] + a[J']^2),$$

wo bei 0° $k = 10^3$, $a = 0,25$ (Konzentrationen in Mol/l); der Temperaturkoeffizient ist 1,4.

Die J'-Oxydation durch Chromsäure wird in ihrem Geschwindigkeitsverlauf durch gleichzeitig in der Lösung ablaufende Oxydationsprozesse, z. B. die Oxydation von arseniger Säure, Ferroion, drei- oder vierwertigem Vanadinsalz

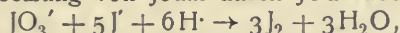
beeinflußt und beeinflußt ihrerseits den Ablauf der genannten Vorgänge. Mit diesen induktionskatalytischen Erscheinungen befassen sich eingehende Untersuchungen von de Lury[1044, 1045, 1046] (arsenige Säure), Luther und Rutter[1049] (Vanadinsalze), Schönbein[1196], Manchot[1195], Benson[1047, 1048], Gortner[1066] (Ferrosalze). Auch die Reaktion



$$4J' + O_2 + 4H^{\cdot} \rightarrow 2J_2 + 2H_2O$$

wird durch die Chromsäurereaktion, wie es scheint, induktiv beeinflußt, da $K_2Cr_2O_7$ bei der Ausscheidung von Jod aus lufthaltigen Jodidlösungen einen höheren Wirkungswert zeigt als bei Abschluß von Luft (Wagner[1038]). Bei der jodometrischen Chromatbestimmung ist daher, namentlich wenn es sich um sehr verdünnte Lösungen handelt, für Ausschluß des Luftsauerstoffs zu sorgen. Über die depolarisierende Wirkung von J' für die Sauerstoffentladung vgl. [1423].

Reaktionen $JO_3' \rightleftarrows J'$ und $JO_3' \rightleftarrows J$. Zu den JO_3'-Reduktionen, die auch hier wieder vorangestellt seien, gehört vor allem die der Jodhydrolyse entgegengesetzte Zersetzung von Jodat durch Jodwasserstoffsäure[1025]



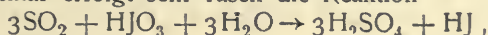
$$JO_3' + 5J' + 6H^{\cdot} \rightarrow 3J_2 + 3H_2O,$$

deren energetische und kinetische Verhältnisse in ihren Grundzügen bereits S. 519 und S. 526 erörtert wurden. Superposition der beiden dort angeführten Geschwindigkeitsgleichungen D und E gibt für den zeitlichen Verlauf der Jodbildung in HJO_3-HJ-Lösungen (Dushman[541]):

$$-\frac{d[JO_3']}{dt} = [H^{\cdot}]^2 [JO_3'] [J'] (0{,}84 \cdot 10^{10} [J'] + 0{,}32 \cdot 10^{10} [J_3']) \quad (\text{bei } 0^0),$$

sofern die Konzentrationen in Molen/Liter und die Zeit in Minuten gezählt werden. Hierbei ergab sich die noch nicht aufgeklärte Besonderheit, daß der Exponent von [J'] im Klammerausdruck wiederholt etwas kleiner als 1 gefunden wurde, und daß sich für Natriumacetat-Essigsäure-Lösungen die Zahlenwerte wohl von derselben Größenordnung, aber nicht unerheblich größer erwiesen. Der von Dushman angenommene Mechanismus ist wohl durch den S. 526 angegebenen zu ersetzen. Das Gleichgewicht liegt in saurer Lösung ganz auf seiten des Jods, in alkalischer Lösung auf seiten des Jodats, bei geringer H'-Ionen-Konzentration wird daher die Reaktion unvollständig. Die Geschwindigkeit der Jodentwicklung ist gemäß obiger Gleichung vom H'-Gehalt stark abhängig [1018, 1276, 1277, 1278, 1286, 1290] und kann umgekehrt zur Bestimmung der H'-Konzentration in Reaktionsgemischen dienen [1279, 1280]. Die Reaktion wurde auch zur jodometrischen Säurebestimmung[1136, 1137], sowie zur Trennung von Brom und Jod in Br'-J'-Lösungen[1018] vorgeschlagen, ist jedoch für beide Zwecke wenig geeignet[1138, 1018a]. Sie ist nicht lichtempfindlich[541, 1286, 1290]. Über die JO_3'-Br'-Reaktion siehe [1018].

Von besonderem Interesse ist die Reduktion der Jodsäure durch schweflige Säure. Primär erfolgt sehr rasch die Reaktion



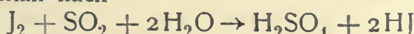
$$3SO_2 + HJO_3 + 3H_2O \rightarrow 3H_2SO_4 + HJ\,,$$

der notwendig Jodbildung nach



$$5HJ + HJO_3 \rightarrow 3J_2 + 3H_2O$$

folgt. Solange jedoch noch überschüssiges SO_2 vorhanden ist, wird das freie Jod praktisch momentan nach



$$J_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HJ$$

weggefangen. Jodausscheidung tritt also überhaupt nur ein, wenn



$$3[SO_2] < [HJO_3]\,.$$

Aber auch dann erfolgt sie erst einige Zeit nach dem Mischen der beiden

Reaktionskomponenten, da die beiden ersten Reaktionen langsam verlaufen, die Wegfangung des Jods durch SO_2 aber, solange letzteres vorhanden, praktisch momentan erfolgt. Da der Eintritt der Jodentbindung sich bei Gegenwart von Stärke sehr schön hervorhebt und sich in seiner Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur nach einer empirischen Formel [1050]) sehr genau vorhersagen läßt, eignet sich die Reaktion zum Vorlesungsversuch (Landolt[1050, 1052])).

Die Reaktion dürfte über JOH als Zwischenstufe verlaufen[834]); sie wird durch H·-Ion, sowie in geringem Maße durch Neutralsalze[1052]) (stärker durch Jodide[1507])) beschleunigt; der erstere Einfluß kann zur Messung der Stärke von Säuren dienen[1051]); doch scheint auch das Anion der Säure Einfluß zu haben[1507]). Auch Alkohole wirken beschleunigend, und zwar annähernd proportional ihrer Konzentration; bei Acetonzusatz folgt der anfänglichen Vergrößerung im späteren Verlauf eine Herabminderung der Geschwindigkeit[1445]).

Die Reaktion zwischen SO_2 und HJO_3 zeigt die bekannte Erscheinung des „toten Raumes" (Liebreich[1053])), die in einer Verzögerung der Jodausscheidung an freien oder Gefäßoberflächen besteht, insbesondere in kapillaren Räumen auftritt und nach Liebreich[1054]) durch Oberflächenwirkungen[1272]), nach Gartenmeister[1055]) durch Konzentrationsvermehrung von SO_2 an der Oberfläche bedingt ist.

Unterschweflige Säure wird von Jodsäure zu Tetrathionsäure und, je nach den Versuchsbedingungen, zu einem mehr oder minder großen Anteile zu Schwefelsäure oxydiert; vielleicht findet auch geringe Schwefelbildung statt[1017, 1255]).

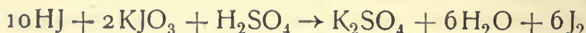
Die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodsäure führt unter Umständen zu einer katalytischen Zerlegung des ersteren, aber wohl kaum unter Zwischenbildung von Überjodsäure (Tanatar[940]); vgl. S. 553), sondern vielmehr von Jod (Auger[1440])).

Stickoxyd[867, 1056]), arsenige Säure, phosphorige Säure[800, 1281]), unterphosphorige Säure, Hydroxylamin, Schwefelwasserstoff[1281]) und andere Reduktionsmittel reduzieren JO_3'-Ion, und zwar im allgemeinen in saurer Lösung zu Jod, in neutraler und alkalischer Lösung zu Jodid. Mit NH_3 bildet Ammoniumjodat unter Reduktion zu Jodid Stickstoff[399, 1057]).

Hydrazinsulfat reduziert in neutraler Lösung nach

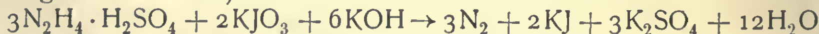
$$15 N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 10 KJO_3 \rightarrow 15 N_2 + 30 H_2O + 5 K_2SO_4 + 10 H_2SO_4 + 10 HJ,$$

wozu noch



$$10 HJ + 2 KJO_3 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 6 H_2O + 6 J_2$$

hinzutritt, so daß sich als Gesamtreaktion sowohl in der Kälte als in der Wärme[1422])



$$5 N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 4 KJO_3 \rightarrow 5 N_2 + 12 H_2O + 2 K_2SO_4 + 3 H_2SO_4 + 2 J_2$$

ergibt[1282]); in alkalischer Lösung verläuft die Reaktion natürlich unter Jodidbildung[879, 1282, 1283, 1294]):

$$3 N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 2 KJO_3 + 6 KOH \rightarrow 3 N_2 + 2 KJ + 3 K_2SO_4 + 12 H_2O$$

In schwefelsaurer Lösung entsteht neben $NH_4^{\cdot}$ auch N_3H[1219]).

Bei der Reaktion zwischen KJO_3 und Ferrocyankalium zu Jodid und Ferricyanid kommt es in alkalischer Lösung zur Ausbildung eines Gleichgewichts; die umgekehrte Reaktion, nämlich die Oxydation von KJ durch $K_3Fe(CN)_6$, gelingt daher, wenn die $Fe(CN)_6''''$-Konzentration durch Zusatz von $Ba(NO_3)_2$ zum Reaktionsgemisch niedrig gehalten wird[1288]).

Sehr energisch wirkt Jodsäure auch gegenüber einer Reihe reduzierender organischer Stoffe. Nach Millon[1059]) wird Oxalsäure durch Jodsäure zu Kohlensäure oxydiert. Die Reaktion wird durch das ausgeschiedene Jod, ferner durch Licht, Kohlenpulver, Platinschwamm usw.[1273]) beschleunigt. Andere sauerstoffhaltige organische Verbindungen werden entweder ganz oder teilweise zerstört, z. B. Ameisen-, Wein-, Zitronen-, Milchsäure, Stärkezucker[1284]), Dextrin, Gummi, Milchzucker, Aceton, Gerbsäure u. a. Manche dieser Umsetzungen werden selbst bei 100° durch HCN unterbrochen, durch Sonnenlicht aber beschleunigt. Alkohol wird nach Ditte[812]) unter Jodabscheidung zu Essigester oxydiert. Acetylengas wird in der Kälte nicht oxydiert, wohl aber im geschlossenen Gefäß bei 220°; analog verhalten sich die anderen Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Terpentin, Paraffin.

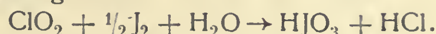
Im allgemeinen werden neutrale Jodatlösungen besonders stark durch Spuren reduzierender Substanzen (z. B. SO_2 beim Bleichen des Indigos) aktiviert[834]); umgekehrt können solche Zusätze auch als Gifte wirken, z. B. HCN bei der Reduktion von JO_3' durch Ameisensäure oder SO_2; dagegen wird die Reaktion $HJO_3 + HJ$ durch HCN nicht gehemmt[829]).

Die zu JO_3' führenden Oxydationen von Jodion wurden schon an früherer Stelle (S. 541 ff.) genannt; bei der Einwirkung von Ozon, Chlor, unterchloriger Säure, Chlordioxyd, Persulfat, Wasserstoffsuperoxyd usw. auf Jodion entsteht unter Umständen neben Jod Jodat, allerdings wohl niemals direkt durch Sauerstoffanlagerung an Jodion, sondern stets auf dem Wege von Zwischenreaktionen, die großenteils über unterjodige Säure oder Jod führen. Auch bei der die Nitrifikation von Ammonsalzen durch niedrige Organismen begleitenden JO_3'-Bildung aus J' ist JOH durch den Geruch und andere Kennzeichen nachweisbar (Müntz[37])).

Von diesem Gesichtspunkte aus finden sich für die zu JO_3' führenden Oxydationen von Jod gleichfalls bereits im vorangehenden mehrfach Beispiele angeführt. Auch hier führt der Weg von J zu JO_3' wohl stets über Zwischenreaktionen. Was speziell die Oxydation von elementarem Jod zu Jodat durch die Sauerstoffverbindungen des Chlors in wässeriger Lösung betrifft, so handelt es sich zweifellos nicht um bloße Substitutionsreaktionen, wie dies Kämmerer[399]) und Klar[1023]) behauptet haben. Solche wären nicht bloß vom thermochemischen Standpunkt zu bezweifeln (Michael und Conn[141])), sondern sind nach den Untersuchungen Brays[400]), nach denen sich bei der Entstehung von JO_3' stets intermediär JOH bildet, direkt ausgeschlossen.

Nach Klar[1023]) wird Jod in wässeriger Lösung durch Natriumhypochlorit intermediär zu NaJO (bzw. JOH) oxydiert, das sich weiter in $NaJO_3$ verwandelt.

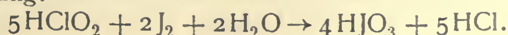
Trockenes Chlordioxyd wirkt auf Jod nicht ein (Kämmerer[399])); dagegen findet in Gegenwart von Wasser nach Bray[400b]) langsame Reaktion statt nach der Gleichung



$$ClO_2 + {}^1/_2 J_2 + H_2O \rightarrow HJO_3 + HCl.$$

Die Geschwindigkeit nimmt mit steigender H˙-Konzentration ab; dies weist darauf hin, daß nicht J_2 selbst, sondern JOH der reagierende Bestandteil der Lösung ist; das sich bildende J' wird momentan mit ClO_2 reagieren (vgl. S. 545).

Auch eine Reaktion von Chlorit und Jod führt zu Jodat, wahrscheinlich nach der Gleichung:



$$5 HClO_2 + 2 J_2 + 2 H_2O \rightarrow 4 HJO_3 + 5 HCl.$$

Eine direkte Reaktion von Jod mit Chlorsäure nach



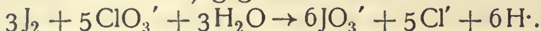
$$HClO_3 + \frac{1}{2}J_2 \rightarrow HJO_3 + \frac{1}{2}Cl_2$$

findet im allgemeinen nicht statt[399]), ebensowenig wie in neutraler Lösung[123])



$$KClO_3 + \frac{1}{2}J_2 \rightarrow KJO_3 + \frac{1}{2}Cl_2$$

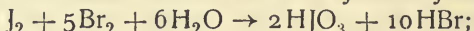
(vgl. S. 497); vielmehr sind die stöchiometrischen Verhältnisse für neutrale $KClO_3$-Lösung nach Basset[937a]) gegeben durch



$$3J_2 + 5ClO_3' + 3H_2O \rightarrow 6JO_3' + 5Cl' + 6H^{\cdot}.$$

Ein ähnliches Schema gibt Potilitzin[1170]), nach dem sich auch KJ bildet, während bei Lichtzutritt das Reaktionsprodukt häufig sauer wird und nur Cl' enthält. Vgl. auch Schützenberger[1024]). Entsprechend dem S. 465 über die Entstehung von JCl bei der Oxydation der J-Verbindungen in Gegenwart von Cl' Gesagten ist in allen diesen Fällen das Auftreten von J· bzw. JCl naheliegend.

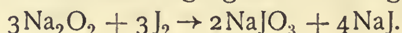
Durch einen Überschuß von Brom wird Jod in Jodsäure übergeführt:



$$J_2 + 5Br_2 + 6H_2O \rightarrow 2HJO_3 + 10HBr;$$

hierauf gründet sich eine quantitative Bestimmungsmethode von Jod (Bugarszky und Horwath[1107])).

Für die Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Jod stellten Longi und Bonavia[1004]) fest, daß aus verdünnten Na_2O_2-Lösungen Jod Sauerstoff entwickelt, ein Verhalten, das vollkommen dem gegenüber H_2O_2 entspricht; wirkt dagegen Na_2O_2 im Überschuß auf gelöstes Jod ein, so entsteht zuerst J' und JOH, welch letztere sich in JO_3' weiter verwandelt. Beim Ansäuern wird dann Jod frei. Der Gesamtvorgang wird wiedergegeben durch



$$3Na_2O_2 + 3J_2 \rightarrow 2NaJO_3 + 4NaJ.$$

Bezüglich der Chemie der

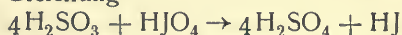
JO_4'-Reaktionen geben die angeführten energetischen Beziehungen (S. 522) einige Fingerzeige über den Verlauf der Reduktion zu niedrigeren Oxydationsstufen. So wird hieraus ersichtlich, daß Monoperjodate mit Alkalijodiden unter Umständen freies Jod und Jodat geben, also nur mit einem Viertel ihres Sauerstoffes wirken:



$$JO_4' + 2J' + H_2O \rightarrow JO_3' + J_2 + 2OH'.$$

Die Reaktion verläuft nur dann vollständig, wenn die OH'-Konzentration genügend klein gehalten wird, z. B. durch Zusatz von Hydrocarbonat oder Essigsäure-Acetat-Gemisch[999]) und kann dann zur quantitativen Bestimmung von Perjodat neben Jodat dienen. Andernfalls bleibt sie bei einem Gleichgewichtszustande stehen, der erst allmählich durch Umsetzung des freien Jods mit OH' zu Hypojodit und Jodat wieder gestört wird. Unter diesem Gesichtspunkt lassen sich die Beobachtungen [1016, 1041, 1296, 1448]) über diese Reaktion leicht deuten.

Schweflige Säure wirkt auf Überjodsäurelösungen unter allen Umständen reduzierend. Es hängt von dem Mengenverhältnis $HJO_4 : SO_2$ ab, ob J dabei frei wird oder nicht; bei einem Verhältnis $4SO_2 : 1HJO_4$ geht die Reaktion nach der Gleichung



$$4H_2SO_3 + HJO_4 \rightarrow 4H_2SO_4 + HJ$$

vor sich, bei hinreichendem HJO_4-Überschuß nach



$$H_2SO_3 + HJO_4 \rightarrow H_2SO_4 + HJO_3.$$

Dazwischen gelegene Mengenverhältnisse führen wegen des Zusammentreffens von HJ und HJO_3 zur Jodabscheidung; dadurch ist ein quantitativer Unterschied gegenüber dem sonst ähnlichen Verhalten der Jodsäure gegeben.

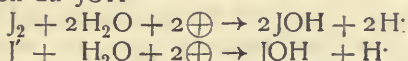
Die Jodausscheidung tritt wie bei der Jodsäure erst einige Zeit nach dem Mischen der Reaktionskomponenten ein[1299]).

Schwefelwasserstoff wirkt augenblicklich reduzierend[978]).

Durch Wasserstoffsuperoxyd wird JO_4'-Ion unter O_2-Entwicklung zersetzt (Péchard[1016]), Müller[998]), Tanatar[940])), wobei indessen noch Nebenreaktionen (Jodausscheidung[1440])) eintreten.

Ameisensäure wird von Überjodsäure zu CO_2 oxydiert[978]), Glukose sogar in neutraler Lösung[1284]); Oxalsäure wird nur langsam angegriffen, wobei Mangansalze beschleunigen[977]); Gerbsäure wird durch sie im Gegensatze zu Jodsäure als dunkelrot gefärbtes Oxydationsprodukt gefällt; der Niederschlag ist in Basen löslich[978]).

Zu den Oxydations-Reduktions-Reaktionen, die die einzelnen Oxydationsstufen des Jods ineinander überzuführen vermögen, gehören auch die kathodischen und anodischen Stromwirkungen, in welche häufig die Strom-Spannungsverhältnisse im Reststromgebiet, insbesondere in den Zonen der Unabhängigkeit der Stromstärke („Grenzstrom") von der Spannung, einen tieferen Einblick gewähren (vgl. auch S. 402). Derartige Zonen, in denen also Stromdurchgang unterhalb der Zersetzungsspannung durch das Diffusionsgefälle bedingt ist, fand Brunner[281, 281a u. b]) in saurer Jod-Jodkaliumlösung anodisch zwei, von denen die eine der Verarmung an Jodid unter direkter Oxydation von J' zu Jod (S. 402), die andere der Verarmung an Jod und Jodid unter Oxydation zu JOH



$$J_2 + 2H_2O + 2\oplus \rightarrow 2JOH + 2H^{\cdot}$$
$$J' + H_2O + 2\oplus \rightarrow JOH + H^{\cdot}$$

entsprechen dürfte. Der letztere Vorgang bedingt, wenigstens in seinem Gesamtverlauf, den anodischen Grenzstrom auch in alkalischer Lösung. Seine Umkehrung, Reduktion von Hypojodit zu Jodid, führt in alkalischer Lösung zu kathodischer Verarmung an JOH und somit zu einem der beiden unter diesen Verhältnissen beobachteten kathodischen Grenzströme, während der andere der Verarmung an Jodat durch elektrodische $JO_3' \rightarrow J'$-Reduktion zuzuschreiben ist; der letztere Vorgang dürfte über Jodit (JO_2') verlaufen. Etwas abweichend von Brunner und wahrscheinlich bedingt durch die Gegenwart festen Jods fand Weigert[667]) noch einen weiteren anodischen Grenzstrom in saurer Lösung, der auf Rechnung direkter $J_2 \rightarrow JO_3'$-Oxydation zu setzen ist; vgl. auch [740]).

Die nähere Betrachtung dieser Reststromverhältnisse läßt auch für den Mechanismus der Hypojodit-Jodat-Umwandlung einige Kriterien gewinnen[281b]).

Die vorstehend erörterten Bildungs- und Umsetzungsverhältnisse der Jodsauerstoffsäuren und ihrer Ionen erschließen auch das Verständnis für die

Elektrolyse von Jodidlösungen.

Die Vorgänge sind wie bei den anderen Halogeniden dank dem Kunstgriffe E. Müllers[524]), durch Chromatzusatz die kathodische Reduktion der anodischen Produkte (im weitesten Sinne) zu verhindern, nun einer durchsichtigeren Interpretation fähig (Foerster und Gyr[1274])), als dies vordem der Fall war, wiewohl die wesentlichen Merkmale der Elektrolyse schon von Lewin[1182]) in Übereinstimmung mit Versuchen von Foerster und Meves[1274]) festgestellt worden waren. Die Spannungsverhältnisse wurden bereits S. 402 erörtert. Das primäre Anodenprodukt, sowohl in neutraler als in alkalischer Lösung, ist Jod, das

im allgemeinen reversibel, also bei einem Potentiale zur Abscheidung gelangt, welches der jeweiligen Jod-Jodion-Konzentration in der Nachbarschaft der Anode entspricht. Daneben wird, infolge der Lage der bezüglichen Potentiale, Sauerstoff nur in erheblich alkalischer, an Jodion armer Lösung zur Abscheidung kommen können, insbesondere bei hoher Stromdichte und an glatter Elektrode (vgl. S. 402). Das anodisch entladene Jod wird in neutraler Lösung mit dem kathodisch entstehenden und von der Kathode herandringenden Alkali zunächst unter Bildung von Hypojodit reagieren, das sich des weiteren nach den bereits erörterten Gesetzmäßigkeiten rasch in Jodat verwandelt. Jodat entsteht also durchaus sekundär auf dem Wege über Hypojodit aus Jod, das nur zu einem kleinen, den Gleichgewichtsverhältnissen entsprechenden Betrage als solches in Lösung verbleibt. Die neutrale Elektrolyse erfährt indessen alsbald dadurch eine Störung, daß die Erzeugung freien Jods bei etwas gesteigerter Stromdichte leicht rascher erfolgt, als dieses selbst bei bewegtem Elektrolyten in Trijodid übergeführt werden kann, und daß es dann an der Anode zur Ausbildung einer Art Joddiaphragma kommt, das den regulären Elektrolysengang stört.

Aus diesem Grunde haben Foerster und Gyr das Hauptgewicht ihrer Untersuchung auf die Elektrolyse alkalischer Jodkaliumlösungen gelegt. Auch hier wird primär Jod abgeschieden, auf dessen Entladungsspannung die Gegenwart von Alkali depolarisierend wirkt, und das sich auch hier rein chemisch, sekundär, in Jodat umwandelt. Nur wird hier diese Umwandlung langsamer erfolgen, und die Konzentration an Hypojodit daher so lange ansteigen müssen, bis die Geschwindigkeit, mit welcher es erzeugt wird, gleich jener geworden ist, mit welcher es sich in Jodat verwandelt. Die erstere wächst offenbar mit steigender Stromdichte, die letztere sinkt, gemäß früheren Erörterungen, mit zunehmendem Alkali-, abnehmendem Jodidgehalt und sinkender Temperatur. Demgemäß werden auch höhere Hypojoditkonzentrationen erreicht werden, je größer die Stromdichte und der Alkaligehalt (Unterschied gegen die alkalische Chloridelektrolyse!), und je geringer die Temperatur und der Jodidgehalt ist. Mit Eintritt des stationären Zustandes ist Jodat das ausschließliche Elektrolysenprodukt.

Hierbei entsteht zunächst kein Sauerstoff oder wenigstens nicht in irgend nennenswertem Betrage, ein Beweis, daß hier die Halogenatbildung rein sekundär, weder durch anodische Entladung von Hypohalogenit, wie bei Chlor, noch durch anodische Oxydation des Hypohalogenits, wie bei Brom, erfolgt. Die nachstehende kleine Zusammenstellung (Kretzschmar[1002]), Foerster und Yamasaki[1319])) gibt anschaulich den diesbezüglichen Unterschied zwischen den drei Halogenen:

Es entsteht	in saurer Lösung	in neutraler Lösung	in alkalischer Lösung
Chlorat . . .	sekundär	durch anodische Entladung von ClO′	
Bromat . . .	sekundär		durch anodische Oxydation von BrO′
Jodat	sekundär		

Sauerstoffentwicklung, durch Entladung der OH'-Ionen, ist erst in späterem Stadium der Elektrolyse bei herabgeminderter Jodidkonzentration, starker Stromdichte und insbesondere an glatter Anode zu erwarten. An platinierter Elektrode würde man Jodid mit der theoretischen Strommenge in Jodat verwandeln können, wenn nicht alsbald das schwerlösliche Jodat an der Anode ausfallen und eine Art Diaphragma schaffen würde, hinter dem die Sauerstoffentladung infolge kleiner J'-Konzentration ansteigt. Man ist also bei der Elektrolyse auf glatte Platinanoden angewiesen; vgl. auch S. 402.

Eine eigentümliche Art der Elektrolyse wurde von Klüpfel[1320]) in Anlehnung an einen Versuch Gubkins[1321]) ermöglicht, indem er Jodkaliumlösungen mit nicht in die Flüssigkeit ragender, sondern bloß in dem Luftraum oberhalb der Flüssigkeit befindlicher Anode elektrolysierte. Die Jodionen geben unter diesen Verhältnissen ihre Ladung an den Luftraum ab, und letztere bewegen sich vielleicht als freie Elektronen weiter zur Anode (vgl. Le Blanc und Kerschbaum[1322])), während das Jod an der Flüssigkeitsoberfläche zur Ausscheidung gelangt.

Über die Elektrolyse von JO_3'-Lösungen vgl. die elektrolytische Darstellung von Perjodat, S. 514.

Analytisches.

Zum allgemeinen qualitativen Nachweis von Jod in freier oder gebundener Form wird nach La Cava[1064]) das Jod durch Glühen der Probe mit einem Gemenge von Calciumcarbonat, Calciumoxyd und etwas $HgCl_2$ im zugeschmolzenen Rohre in HgJ_2 übergeführt, das sich als gelbes, später rot werdendes, fein nadeliges Sublimat in der kalten Spitze der Röhre absetzt.

Spektroskopisch wird Jod nach Mitscherlich[250]) (vgl. auch Panaotovic[260])) durch Glühen der Substanz mit einem Gemenge von Ammoniumsulfat und Kupferoxyd in der Wasserstoffflamme nachgewiesen; im Spektrum der Flamme treten die charakteristischen Helligkeiten des CuJ auf. Der Umstand, daß das Spektrum des CuJ wegen seiner geringen Flüchtigkeit später als das von CuCl und CuBr auftritt, kann zum qualitativen Nachweis der drei Halogene nebeneinander benutzt werden.

Freies Jod. Qualitativer Nachweis. Freies Jod kann häufig durch die rötlichen und violetten Färbungen nachgewiesen werden, die es organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, verleiht; in wässeriger Lösung auch durch die Jodstärkereaktion, die aber durch Anwesenheit mancher Stoffe beeinträchtigt wird[445]).

Quantitative Bestimmung. Titrimetrisch wird Jod durch Reduktion mit gemessenen Mengen von $Na_2S_2O_3$ oder As_2O_3 unter Verwendung der erwähnten Lösungsmittel oder von Jodstärke als Indikator bestimmt.

Da die Oxydation der arsenigen Säure unter Entstehung von H'-Ion verläuft, die Reaktion in saurer Lösung aber bei einem Gleichgewichtszustande halt macht, muß man für Wegfangung der H'-Ionen Sorge tragen; dies geschieht am besten durch Zusatz von Natriumhydrocarbonat (vgl. S. 538); freies Alkalihydroxyd ist nicht anwendbar, da es zur Jodhydrolyse Anlaß geben würde. Die Titration mit Thiosulfat kann in schwach saurer oder neutraler Lösung vorgenommen werden; die Fehlerquellen dieser Titrationsmethode (s. S. 531) und ihre Vermeidung sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, von denen hier nur die eingehenden Arbeiten von Topf[1091a]) erwähnt seien.

Geringe Mengen freien Jods können gasvolumetrisch durch die bei der Zersetzung von H_2O_2 gelieferte Sauerstoffmenge ermittelt werden[397]) (vgl. S. 533), oder kolorimetrisch als Jodstärke[1071, 497]), oder durch die Färbungsintensität der Lösung in CS_2[1065, 1175]).

Methoden zur Gehaltsbestimmung von Rohjod s. [582, 1069, 1070]).

Jodion. Die qualitative Bestimmung erfolgt durch Überführung in freies Jod mit Hilfe eines Oxydationsmittels, z. B. NO_2 in saurer Lösung[1071, 1077, 1078]) oder Chlorwasser[1072, 1073]). Auch die Überführung von J′ in Jodoform durch Behandlung mit Sodalösung, Aceton und NaClO ist zur Erkennung vorgeschlagen worden[1074]). Vgl. auch [1075, 1076]).

Über den Nachweis von Jodion neben anderen Anionen im Analysengang s. Abegg und Herz[1079]), Benedict und Snell[1080]), Bailey und Cady[1081]).

Quantitative Bestimmung der Jodide. Zur maßanalytischen Bestimmung wird J′ in freies Jod, seltener in Jodat[1014, 1067, 1068]) verwandelt. Die Oxydation zu Jod kann z. B. durch NO_2 oder durch Dämpfe rauchender Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung bewerkstelligt werden. Das freie Jod wird durch ein organisches Lösungsmittel aufgenommen[1087, 1140]) und bei Gegenwart der wässerigen Phase titriert. Nach Duflos und Fleischer[1069a]) wird Jod durch Destillation mit Oxydationsmitteln wie $FeCl_3$ oder $CuCl_2$ in salzsaurer Lösung im Kohlensäurestrom[548]) in Freiheit gesetzt, in KJ-Lösung aufgefangen und titriert. Modifikationen dieser Methode sind von Topf[582]), Reichardt[1082]) und Fallières[1083]) angegeben worden. Als Oxydationsmittel kann auch eine KJO_3-Lösung bei Zusatz von Salzsäure[1135]) verwendet werden:



$$5KJ + KJO_3 + 6HCl \rightarrow 6KCl + 3J_2 + 3H_2O.$$

Bei großem HCl-Überschuß wird die Reaktion durch JCl-Bildung modifiziert[776]). S. auch [1018a, 1088]). Ferner kommen zum Freimachen des Jods auch andere Oxydationsmittel, wie $K_2Cr_2O_7$, CrO_3, $K_2S_2O_8$ (in schwach saurer Lösung) oder $KMnO_4$ in Betracht.

Jodion kann auch aus der Lösung mit einer gemessenen, überschüssigen Menge eines Fällungsmittels entfernt und dessen Überschuß wieder maßanalytisch bestimmt werden. Hierher gehört die Fällung mit Silbernitratlösung. Man fällt mit einer gemessenen Menge Silbersalz und titriert dessen Überschuß mit NaCl-Lösung (Gay-Lussac) oder mit NH_4CNS unter Benützung von $Fe_2(SO_4)_3$ als Indikator (Volhard) zurück.

Über Fällung mit $PdCl_2$-Lösung s. [1152]). Über eine acidimetrische Methode mit Hilfe von Quecksilbercyanid vgl. [1159]).

Die klassische Methode der gewichtsanalytischen Bestimmung beruht auf der Fällung mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung als AgJ. Die ungemein kleine Löslichkeit des Silberjodids ($1{,}5 \times 10^{-8}$ Mol/l bei 21°, das ist etwa $^1/_{300}$ mg/l) verleiht dieser Fällungsmethode einen sehr hohen Genauigkeitsgrad. Gelegentlich der neueren Atomgewichtsforschungen ist die Fällung des Silberjodids Gegenstand eingehender kritischer und experimenteller Studien gewesen; dabei wurden gewisse störende Nebenwirkungen, z. B. die Adsorption überschüssigen, zur Fällung zugesetzten Silbernitrats, festgestellt und Maßregeln für ihre Beseitigung ausgearbeitet (Baxter[1088a])).

Zur elektrolytischen Bestimmung wird empfohlen, J′ an einer Silberanode als AgJ abzuscheiden und die Gewichtszunahme zu bestimmen[1089, 1090, 1091]).

Die kolorimetrische Bestimmung beruht auf der Messung des aus den Jodiden auf irgendeine Art ausgeschiedenen freien Jods.

Bezüglich der Bestimmung von J neben J' siehe z. B. [1092, 1093, 1094]).

Unterjodige Säure. Qualitativer Nachweis: Durch die bleichende Wirkung auf Farbstoffe (Lackmus wird nur in alkalischer Lösung gebleicht), durch die Stickstoffentwicklung bei Zusatz von Harnstoff, durch ihr Verhalten zu H_2O_2, durch die Bildung von Superoxyden beim Zusatz gewisser Metallsalze (vgl. S. 458/59).

Quantitative Bestimmung. Die unterjodige Säure wird z. B. bei Gegenwart eines Überschusses an KJ in bicarbonathaltiger Lösung durch Einleiten von CO_2 nach



$$JOH + KJ + CO_2 \rightarrow KHCO_3 + J_2$$

in Jod übergeführt und dieses mit arseniger Säure titriert [1097, 1098]).

Über den Nachweis von JOH neben freiem Jod oder Trijodion siehe Skrabal [1394]).

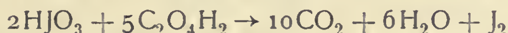
Jodsäure. Qualitativer Nachweis. Die empfindlichste Reaktion ist die mit Morphinacetat (brauner Niederschlag oder wenigstens Färbung der Flüssigkeit), die noch 0,1 mg in 1 l nachzuweisen gestattet [832, 1099]); die Färbungsintensität wird durch Zusatz von NH_3 gesteigert (Reichardt [1100])).

Nach Reduktion (am besten durch SO_2, H_2S oder Sulfite [1101])) kann Jodsäure auch nach den vorhin angegebenen Methoden nachgewiesen werden.

Quantitative Bestimmung. Lösliche Jodsäureverbindungen sind zur gewichtsanalytischen Bestimmung nach Chrétien [866]) durch Reduktion mit SO_2 in Jodide überzuführen und als AgJ zu wägen. Die Jodsäure kann auch als Silberjodat gefällt, dieses durch HCl in AgCl übergeführt und als solches gewogen werden. Für unlösliche Verbindungen eignet sich die Überführung in lösliches ZnJ_2 durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure im Kohlensäurestrom [673]).

Ein anderes Verfahren ist die Überführung in Jod durch Reduktion mit Oxalsäure im Wasserstoffstrom, Auffangen des gebildeten Jods und Titrieren. Zur Reduktion kann auch titrierte Oxalsäurelösung verwendet und deren Überschuß bestimmt werden [866]).

Débourdeaux [1105]) verwandelt dieselbe Methode in eine gasvolumetrische, indem er das Volum der nach



$$2\,HJO_3 + 5\,C_2O_4H_2 \rightarrow 10\,CO_2 + 6\,H_2O + J_2$$

gebildeten Kohlensäure mißt.

Die wichtigste maßanalytische Bestimmung beruht auf der bei Überschuß von J' in saurer Lösung vollkommen verlaufenden Reaktion



$$5\,HJ + HJO_3 \rightarrow 3\,J_2 + 3\,H_2O;$$

das freie Jod wird titriert.

Zur quantitativen Trennung der Jodsäure von unterjodiger Säure wird die letztere nach Penot (s. bei Skrabal [748])) durch Kaliumarsenit in kohlensäuregesättigter Bicarbonatlösung reduziert und der Überschuß von Arsenit zurücktitriert; das Arsenit wirkt dabei auf das Jodat nicht ein.

Zur Bestimmung von Jodid, Hypojodit und Jodat nebeneinander gibt Dehn [1326]) eine Methode an.

Überjodsäure wird qualitativ durch Morphinacetat wie Jodsäure nachgewiesen (noch in einer Verdünnung von 1:1000); zum Unterschied von Jodsäure hellt sich der Niederschlag oder die Flüssigkeit mit NH_3 auf (Reichardt [1100])). Auch durch die Niederschläge oder Färbungen mit $AgNO_3$, mit alkalischen Mangan- und Bleisalzlösungen läßt sich Überjodsäure

nachweisen[1438]). Eine qualitative Trennung von Jodsäure und Überjodsäure beschreibt Garzarolli-Turnlackh[1041]).

Zur quantitativen Bestimmung von Überjodsäure (auch neben Jodsäure) wird die gegen Phenolphthalein neutralisierte Lösung mit Hydrocarbonat und KJ versetzt und das ausgeschiedene Jod, das einem Viertel des Perjodatsauerstoffs entspricht, mit As_2O_3 titriert (Müller und Friedberger[999]); vgl. S. 522).

Jod in organischen Stoffen. Eine neuere, allgemeine quantitative Bestimmungsmethode s. [1408]); vgl. auch [1106, 1404, 1432]).

Trennung des Jods von den übrigen Halogenen (Übersicht vgl. bei Friedheim und Meyer[1131]), Vaubel[1171])).

A. Qualitativer Nachweis der Halogene nebeneinander. Halogene in freiem Zustande. Tatlock und Thomson[1108]) führen die Halogene durch Zink in Zinkhaloide über, von denen nur das ZnJ_2 in schwach saurer Lösung durch $NaNO_2$ unter Jodausscheidung zerlegbar ist.

Freies Jod in freiem Brom (JBr) führt Jorissen[1099]) durch Kochen mit Chloratlösung in Jodat über, das nach Vertreibung des Broms durch die Morphinreaktion leicht erkannt wird.

Bouge[1479]) verwendet zur Trennung die Tatsache, daß Jod mit Benzol schwer Substitutionsprodukte bildet, während Chlor bei Gegenwart von Jod schon in der Kälte reagiert; das gebildete Chlorbenzol wird mit Wasser ausgeschüttelt und darin das Chlor nachgewiesen.

Halogenionen. Jodid neben Bromid. Nach Penny[1109]) wird ein Teil der Lösung mit Stärke, der andere mit Äther und beide mit Chlorwasser versetzt. In der einen Flüssigkeit bildet sich blaue Jodstärke, in der anderen wird das Brom durch seine Färbung erkannt (vgl. S. 465). Diese Methode kann zur Untersuchung von Mineralwässern verwendet werden. Zum Nachweis von Jodiden in Bromiden verwendet man die obige Methode von Jorissen, wobei man vorher einige Tropfen Bromwasser hinzusetzt.

Nach Reichardt[1113]) sind Spuren von Br′ in KJ-Lösungen durch Zusatz einer 1 proz. Goldchloridlösung nachzuweisen. Nach dem Erhitzen des Gemisches und Abkühlen wird Chloroform hinzugefügt. War Bromid vorhanden, so bilden sich über dem violett gefärbten Lösungsmittel gelbe Kristalle.

Jodid neben Chlorid. Neben Chloriden im Überschuß wird nach Johnstone[1112]) Jodid am besten durch einen Tropfen einer ammoniakalischen Silbernitratlösung mittels der charakteristischen blaßgelben Färbung des zuerst entstehenden AgJ-Niederschlags nachgewiesen. Die Färbung wird durch Zusatz konzentrierter Schwefelsäure zum Niederschlag verstärkt und schließlich sogar das Jod in Freiheit gesetzt. Cl′ bildet höchstens Spuren eines Niederschlags, die beim Umschütteln sofort wieder verschwinden.

Andere Methoden zum Nachweis geringer Mengen von Jodiden neben andern Halogensalzen s. [1115, 1117]).

B. Quantitative Trennung. Halogene in freiem Zustande. Erchenbrecher und Kubierschky[1116]) bestimmen den Chlorgehalt in freiem Jod aus dem Gewichtsverlust, der eintritt, wenn man das Jod nach dem Zusatz einer gewogenen Menge KJ oder NaJ vertreibt.

Über eine Trennung der Halogene in Jod-Chlor-Gemischen (Jodchlorid) vgl. Stortenbeker[551]).

Zur Bestimmung von freiem Jod neben Chlor und Brom kann man das Gemisch durch Alkali in Halogenat überführen, reduziert mit Hilfe von H_2O_2, setzt schließlich das Jod mit $FeCl_3$ in Freiheit und destilliert ab[1118]. Ansäuern der Halogenatlösung ohne vorherige Reduktion gibt schlechte Ergebnisse. Um das gleichzeitige Übergehen von Brom zu vermeiden, führt man nach Weiß[1119]) vor der Destillation die Halogene durch Reduktion mit Zinkfeile in die entsprechenden Zinkhalogenide über.

Halogenionen. Man benutzt zur Trennung die verschiedene Löslichkeit einiger Halogenide, z. B. des Kupfers, Thalliums[1121, 1122, 1123]), Palladiums[1124]). In allen Fällen ist das Jodid am wenigsten löslich; so ist z. B. TlJ etwa 10mal schwerer löslich als das Bromid, dieses rund 10mal schwerer als das Chlorid.

Sehr zuverlässig ist die Methode von Ladenburg[126]), die auf der Unlöslichkeit von AgJ in NH_3 beruht.

Eine Titrationsmethode von Thilo[1114]) beruht darauf, daß durch allmählichen Silbernitratzusatz aus dem Gemisch der drei Halogenide zuerst AgJ, dann AgBr und zuletzt erst AgCl gefällt wird. Eine gemessene Menge der zu untersuchenden Lösung des Gemisches wird mit titrierter $AgNO_3$-Lösung so lange versetzt, bis ein herausgenommener Tropfen auf $PdCl_2$-Papier keine Färbung von PdJ_2 mehr zeigt.

Eine andere Gruppe von Trennungsmethoden benutzt die in der Reihenfolge Cl, Br, J steigende Entladungstendenz der Halogenionen. Man verwendet entweder ein Oxydationsmittel und stuft seine Wirkung durch verschiedene Wahl der H·-Konzentration ab (Küster[1126])), oder verschiedene Oxydationsmittel bei ein und derselben H·-Konzentration. So wird durch H_2O_2 (Richards[1127]), Jannasch[1128])) das Jod schon in essigsaurer, das Brom aber erst in schwefelsaurer Lösung in Freiheit gesetzt; PbO_2 dient zur Trennung von J und Cl, MnO_2 zur Trennung von J und Br; durch Kombination beider läßt sich die Trennung aller drei Halogene bewerkstelligen (Vortmann[1129])). Ferner sind u. a. als Oxydationsmittel $KMnO_4$[1014, 1375]), $Fe_2(SO_4)_3$[1133]), $K_2S_2O_8$[1134]), CrO_3[1132]) und Perborate[1216]) empfohlen worden.

Bei konstanter H·-Konzentration benutzt man z. B. Kaliumarsenat für Jod und $K_2Cr_2O_7$ für Brom[1131, 1139]) zur Oxydation und Trennung. Untersalpetersäure[1078]) oder eine Lösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure[1117, 1141]) ist sowohl zur Trennung von J′ und Cl′[1142]), als auch zur Trennung von J′ und Br′[1143]) verwendbar. Andere Methoden nach diesem Prinzip s.[548, 551, 582, 1100, 1119, 1123, 1144 bis 1149, 1407]).

In diesem Zusammenhange ist auch die elektrolytische Trennungsmethode von Specketer[1164]) hervorzuheben; sie beruht auf der Verschiedenheit des Entladungspotentials, mit dem die drei Halogene J, Br, Cl an Ag-Elektroden abgeschieden werden.

Einigen Trennungen liegt die Überführung des J′ in JO_3' zugrunde. Man oxydiert durch NiO_2 in alkalischer Lösung[1069]) oder in Anwesenheit von $CuSO_4$ durch $KMnO_4$ in alkalischer Lösung[1120]), wobei gleichzeitig Brom in Freiheit gesetzt wird; nachdem dieses abdestilliert ist, wird das Chlor unter Zusatz von H_2SO_4 übergetrieben. Baubigny[1153]) geht von einem Gemenge der drei Silberhaloide aus und oxydiert diese durch Chromschwefelsäure zu $AgJO_3$ neben freiem Cl und Br. E. Müller[1165]) oxydiert elektrolytisch in alkalischer Lösung bei einer Spannung von etwa 1,6 Volt zu JO_3' unter Zusatz von etwas Chromat zur Vermeidung der kathodischen Reduktion;

nach Beendigung des Versuchs wird unter Abzug des durch das Chromat verbrauchten KJ das Jod titrimetrisch bestimmt.

Indirekte Bestimmungsmethoden, die ihrem Wesen nach natürlich ungenauer sind, empfehlen sich am ehesten dort, wo es sich nur um die Trennung zweier Halogene handelt. Sollen alle drei bestimmt werden, so nimmt man in einem Teil der Lösung am besten die Fällung des J' mit $PdCl_2$ vor, in einem anderen die Trennung von Cl' und Br' [1156 bis 1158, 1160]).

Literatur.

1) Courtois, Ann. chim. **88**, 305, 1813.
2) Gay-Lussac, Ann. chim. **88**, 311 u. 319; Gilb. Ann. **48**, 24 u. 372, 1813.
3) Züblin u. V. Meyer, Lieb. Ann. **209**, 277, 1881.
4) J. L. H. Vogt, Ztschr. f. prakt. Geol. **1898**, 225, 314; vgl. F. W. Clarke, Bull. Phil. Soc. Wash. 1889, II.
5) H. Erdmann, Ztschr. f. Naturwiss. Halle **69**, 47, 1896.
6) Brandes, Berzelius' Annal. **6**, 87, 1827; Schweigg. J. N. R. **15**, 32, 225.
7) Bergeat, Ztschr. f. prakt. Geol. **1899**, 43.
8) Matteucci, Rend. Accad. Napoli **3**, 151; Ztschr. f. Kryst. **31**, 399, 1899.
9) Wanklyn, Chem. News **54**, 300, 1886.
10) A. Bauer, Lehrb. d. Mineralog., 2. Aufl. 1904.
11) F. D. Chattaway, Chem. News **99**, 193, 205, 1909.
12) Smyth, Chem. News **60**, 223, 1889.
13) Luedeking, Chem. News **61**, 1, 1890.
14) Chatin, Journ. pharm. [3] **17**, 418; Journ. f. prakt. Chem. **50**, 273, 1850.
14a) Chatin, Jahresber. **1851**, 319, 320; Journ. pharm. [3] **19**, 421; Compt. rend. **32**, 669, 1852; Compt. rend. **34**, 14, 1852; zusammenfassend bei Bussy: Compt. rend. **35**, 505; Journ. f. prakt. Chem. **57**, 460, 1853; Compt. rend. **37**, 723, 958, 1858; Mém. de l'Inst. d. Fr. **1858**, 78; Compt. rend. **46**, 399, 1860; **50**, 420; Mém. de l'Inst. d. Fr. **1860**, 92.
14b) Compt. rend. **38**, 83; Journ. f. prakt. Chem. **61**, 361, 1854.
15) Matteucci, Compt. rend. **129**, 165, 1889.
16) Autenrieth, Chem.-Ztg. **23**, 626, 1899.
17) Ochsenius, Chem.-Ztg. **23**, 669, 1899.
18) del Rio, Schweigg. Journ. **50**, 494; **51**, 253, 1827; Ann. chim. phys. **62**, 110, 1836.
19) Domeyko, Ann. min. [6] **5**, 453, 1864.
20) Bustamente, Ann. chim. phys. **62**, 110, 1836.
21) Menzel u. Kochler, Kast. Arch. **12**, 252; **13**, 336; Schweigg. Journ. **50**, 252, 1827.
22) A. Frank, Ztschr. f. angew. Chem. **20**, 1279, 1907.
23) O. Henry, Journ. chim. méd. [3] **5**, 81; Journ. f. prakt. Chem. **47**, 231, 1849.
24) Fuchs, Berzelius' Annal. **4**, 81, 1825; Buchners Rep. **14**, 276.
25) Boeke, Ber. Preuß. Akad. d. Wiss. **1908**, 439; Ztschr. f. angew. Chem. **21**, 1705, 1908.
26) Duflos, Arch. pharm. [2] **49**, 29, 1847.
27) Bussy, Journ. pharm. **25**, 729, 1850.
28) Sigwart, Württembg. naturw. Jahresh. **9**, 43, 1853; Pharm. Cbl. **1853**, 173.
29) Gentele, Chem. Gaz. **1850**, 46.
30) Gautier, Compt. rend. **129**, 66, 189, 1899.
31) E. Ludwig, Wiener klin. Wochenschr. **8**, 15, 1895.
32) Rivier u. Fellenberg, Journ. f. prakt. Chem. **59**, 312, 1853.
33) Lembert, Berzelius' Annal. **23**, 76, 1844; Journ. pharm. chim. **1**, 297, 1851; Journ. pharm. [3] **19**, 240.
34) L. Krafft, Rép. chim. appl. **2**, 135, 1860.
35) Guyard, Bull. soc. chim. de Fr. [2] **22**, 60, 1874.
36) Schlötter, Über die elektrolyt. Gew. von Brom u. Jod. Halle a. S. 1907.
37) Müntz, Compt. rend. **100**, 1136, 1885; Compt. rend. **101**, 248, 1885.
38) Grünberg, Journ. f. prakt. Chem. **60**, 172, 1853.
39) Lasne, Bull. soc. chim. de Fr. [3] **2**, 313, 1889.
40) Thibault, Compt. rend. **79**, 384, 1873.

41) Balard, Berzelius' Annal. **6**, 1827; Ann. chim. phys. **28**, 178, 1825.
42) Pfaff, Schweigg. Journ. **45**, 378, 1825.
43) Davy, Journ. Phys. **77**, 456; Gilb. Ann. **48**, 19, 24, 32, 1814; Ann. chim. **92**, 59, 1814; **96**, 289, 1815.
44) Koettstorfer, Ztschr. f. anal. Chem. **17**, 305, 1878.
45) Viertaler, 3. Ber. d. Adriakommiss. 1870—1872 a. d. Wiener Ak. d. Wiss.
46) Petter, Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. (Wittstein) **9**, 545, 1862.
47) Sonstadt, Chem. News **25**, 196, 231, 241, 1872.
48) P. Bourcet, Compt. rend. **129**, 768, 1899; Bull. soc. chim. [3] **23**, 40, 1900; Compt. rend. **131**, 392, 1900; **132**, 1364, 1902.
49) Bussy, Compt. rend. **30**, 337, 1850.
50) van Ankum, Journ. f. prakt. Chem. **58**, 257, 1854.
51) Gautier, Compt. rend. **128**, 643, 1899; Bull. soc. chim. de Fr. [3] **21**, 456, 1899; Compt. rend. **129**, 66, 189, 1899.
52) Macadam, Edinbg. Phil. Journ. **53**, 315; Journ. f. prakt. Chem. **57**, 264, 1852.
53) Barreswil, Journ. pharm. [3] **24**, 346, 1853.
54) Besnou, Journ. pharm. [3] **27**, 14, 1855.
55) Kletzinski, Hellers Arch. **12**, 384, 1856.
56) Garrigou, Compt. rend. **128**, 884, 1899.
57) Vogel jun., N. Repert. Pharm. **5**, 3; Münch. gelehrt. Anz. Nr. 157 u. 158, 1856.
58) Cloëz, Mém. Inst. d. Fr. **1857**, 192.
59) Luca, Jahresber. **1854**, 309; **1855**, 316; **1857**, 133; Journ. pharm. [3] **32**, 314; **33**, 32; Compt. rend. **47**, 644, 1858; Mém. de l'Inst. d. Fr. **1858**, 349; Compt. rend. **49**, 170, 1859; Compt. rend. **51**, 177, 1860.
60) Mène, Compt. rend. **49**, 250, 502, 1859.
61) Nadler, „Unters. über d. angebl. Jodgeh. d. Luft u. versch. Nahrungsm." Inaug.-Diss., Zürich 1862; Journ. f. prakt. Chem. **99**, 183, 1866.
62) Krieg, Dingl. polytechn. Journ. **154**, 374, 1859.
63) Völcker, Chem. Gaz. **1849**, 409.
64) Allary, Bull. soc. chim. [2] **35**, 11, 1881.
65) Scurti, Gazz. chim. ital. **36**, II, 619, 1906.
66) Sarphati, Rep. Pharm. **59**, 314.
67) Stanford, Dingl. polytechn. Journ. **226**, 85, 1877.
68) Penny, Mém. Inst. d. Fr. **1855**, 448.
69) van Itallie, Pharm. Journ. Trans. [3] **20**, 472, 1889.
70) Gautier, Compt. rend. **128**, 1069, 1899.
71) Zenger, Arch. Pharm. [3] **6**, 137, 1875.
72) Personne, Compt. rend. **30**, 478, 1850.
74) Riegel, Jahresber. **1853**, 329.
75) Wetzig, Dingl. polytechn. Journ. **234**, 216, 1879.
76) Hopfner de l'Orme, Lieb. Ann. **21**, 73, 1837.
77) Hundeshagen, Ztschr. f. angew. Chem. **1895**, 473.
78) E. Baumann, Ztschr. f. physiol. Chem. **21**, 319, 1895.
79) Drechsel, Centralbl. f. Physiol. **9**, 704, 1897.
80) Sommer, Lieb. Ann. **12**, 358, 1834.
81) Gley u. Bourcet, Compt. rend. **130**, 1721, 1900.
82) Baumann u. Roos, Ztschr. f. physiol. Chem. **21**, 481, 1895; **22**, 1, 1896.
83) Roos, Ztschr. f. physiol. Chem. **22**, 18, 1896.
84) Fourcault, Compt. rend. **33**, 518, 544, 1851.
85) Liebig, Kastn. Arch. **5**, 454; Mag. Pharm. **16**, 124.
86) Reijst-Scheffer, Pharm. Weekblad **45**, 1359, 1908.
87) Crespolani, Boll. Chim. Farm. **47**, 679, 1909.
88) Fricker, Biochem. Ztschr. **14**, 286, 1908.
89) Steffens, Ztschr. f. anal. Chem. **19**, 50, 1880.
90) Buchanan, Berg- u. Hüttenztg. **53**, 237, 1894.
91) Langbein, Dingl. polytech. Journ. **231**, 375, 1879.
92) Loire u. Weisflog, Génie civil **4**, 93, 1883; Dingl. polytechn. Journ. **253**, 48, 1884.
93) Thiercelin, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **2**, 79, 1869.
94) Newton, Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 469, 1903.

95) Stanford, Pharm. Journ. Trans. [2] **3**, 495, 1862.
96) Paraf u. Wanklyn, Brevet Nr. 2/2875; Bull. soc. chim. [2] **7**, 89, 1867.
97) Th. Schmidt, Chem. News **37**, 56, 1878.
98) Soubeiran, Berzelius' Annal. **8**, 84, 1829; Journ. pharm. **13**, 421.
99) Boirault, D. R. P. 209501, 1909.
100) Berzelius, Berzelius' Annal. **8**, 84, 1829.
101) Whytelaw, Berzelius' Annal. **16**, 81, 1837; Pogg. Ann. **39**, 199, 1836.
102) Baruel d. Ä., Berzelius' Annal. **18**, 117, 1839; Journ. pharm. **23**, 17.
103) Moride, Compt. rend. **62**, 1002, 1866.
104) R. Müller u. Böckel, Dingl. polytechn. Journ. **235**, 53, 1880; vgl. Frank, Centralbl. **1878**, 790.
105) Pellieux u. Allary, Bull. soc. chim. de Fr. **34**, 197; Dingl. polyt. Journ. **234**, 216, 1879.
106) Mazé-Launay, Dingl. polyt. Journ. **234**, 216, 1879.
107) Herland, vgl. [106]) u. Dingl. polyt. Journ. **222**, 400, 1867.
108) Kemp, Pharm. Centralbl. **1850**, 726; Chem. Gaz. **1850**, 250.
109) Dubreil, D. R. P. Nr. 6896; vgl. [36]).
110) Gredt, D. R. P. Nr. 83070, 1895.
111) Campani, Chem. Centralbl. **1892**, II, 861; Jahresber. **1892**, 536; L'Orosi **15**, 263.
112) Becchi, Journ. pharm. [3] **20**, 5, 1851.
113) Thiercelin, Bull. soc. chim. de Fr. [2] **22**, 435, 1874, vgl. auch [106]).
114) Gladstone u. Tribe, Journ. Chem. Soc. **53**, 334, 1888.
115) Parker u. Robinson, Engl. Pat. 11479/1888; Jahresber. **1890**, 2676.
116) Engelhardt s. [36]).
117) Andrews, Amer. Chem. Journ. **30**, 428, 1903.
118) Meineke, Chem.-Ztg. **16**, 1219, 1230, 1126, 1892.
119) Musset, Pharm. Centralh. **1890**, 230.
120) C. Herzog, Arch. Pharm. [2] **61**, 129; Pharm. Centralbl. **1850**, 239.
121) Semenoff, Russ. Ztschr. Pharm. **10**, 293; Dingl. polyt. Journ. **200**, 310, 1871.
122) Lean u. Watmought, Journ. Chem. Soc. **73**, 148, 1898; Chem. News **77**, 56, 1898.
123) Millon, Berzelius' Annal. **24**, 173, 1845; Ann. chim. phys. [3] **9**, 400, 1843; Journ. f. prakt. Chem. **31**, 449, 1844.
124) A. Gorgeu, Compt. rend. **102**, 1164, 1886.
125) Baubigny u. Rivals, Compt. rend. **137**, 753, 1903.
126) A. Ladenburg, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **35**, 1256, 1902.
127) Stas, Ztschr. f. anal. Chem. **6**, 449, 1867, „Untersuchungen üb. d. Ges. d. chem. Proport. usw.", Leipzig 1867, S. 137.
128) Groß, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 987, 1903.
129) Mohr, „Titriermethoden", I. Bd., S. 269, 1874.
130) L. L. de Koninck, Bull. de l'Assoc. belg. des chim. **17**, 15, 157, 1903.
131) Baxter, Hickey u. Holmes, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 127, 1907.
132) E. v. Feodorow, Bull. Acad. St. Pétersbg. [5] **22**, 287, 1907.
133) Groth, Chemische Krystallographie, I. Bd., Leipzig 1906.
134) Kurbatow, Ztschr. f. anorg. Chem. **56**, 230, 1908; Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **39**, 1543.
135) Marignac, Récherches s. l. formes crist. d. quelques compos. chim. Genf 1855, S. 12.
136) Mitscherlich, Jahresber. **1855**, 316; Berl. Akad. Ber. **1855**, 411; Pogg. Ann. **98**, 554, 1856; Ges. Werke S. 632.
136a) Marchand, Berzelius' Annal. **15**, 99, 1836; Pogg. Ann. **31**, 546.
136b) Joß, Berzelius' Annal. **15**, 99, 1836; Journ. f. prakt. Chem. **1**, 133.
137) Addison, Ztschr. f. Krist. **32**, 298, 1900.
138) Gay-Lussac, Ann. chim. **91**, 5; Gilb. Ann. **49**, 1; Schweigg. Journ. **13**, 384; **14**, 35, 1814.
139) C. Schultz-Sellak, Pogg. Ann. **140**, 334, 1870.
140) Geuther, Lieb. Ann. **240**, 66, 1887.
141) Michael u. Conn, Amer. Chem. Journ. **25**, 86, 1901.
142) Dewar, Chem. News **78**, 325, 1898; Proc. Chem. Soc. Lond. 1898/99, Nr. 200, S. 241.

143) Naumann, Inaug.-Diss., Berlin 1907.
144) F. Wiedemann, Stelzner u. Niederschulte, Verh. d. deutsch. phys. Ges. **3**, 159, 1905.
145) Arctowski, Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 427, 1896.
146) Ramsay u. Young, Chem. News **53**, 177; Journ. Chem. Soc. **49**, 453, 1886.
147) v. Richter, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **19**, 1057, 1938, 1886.
148) Tsuruta, Phys. Ztschr. **1**, 417, 1900.
149) Nernst, Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss., Göttingen 1906, 1; Silliman Lectures, Applications of thermodynamics to chemistry. New York 1907.
150) Kempf, Journ. f. prakt. Chem. [2] **78**, 201, 1908.
151) Nernst u. Löwenstein, unpubl.
152) Régnault, Berzelius' Annal. **21**, 1, 1842; Ann. chim. phys. **73**, 3, 1840; Ann. chim. phys. [3] **46**, 257; Pogg. Ann. **98**, 396; Phil. Mag. [4] **12**, 489, 1856.
153) Nernst, Theor. Chemie, 5. Aufl., S. 178.
154) Dewar, Chem. News **91**, 216, 1905.
155) H. Schalfejen, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1884**, 679.
156) Playfair, Proc. Roy. Soc. Edinbg. **4**, 241, 1862.
157) Billet, Mém. Inst. de Fr. **1855**, 292.
158) Th. Richards u. Stull, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 399, 1904; Ztschr. f. phys. Chem. **49**, 1, 1904; **61**, 171, 1907; Th. Richards, Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 519, 1907.
159) Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5**, 503, 1901.
160) W. Schmidt, Ann. Phys. [4] **11**, 114, 1903.
161) Rieß, Berzelius' Annal. **26**, 143, 1847; Pogg. Ann. **64**, 51, 1845.
162) F. Exner, Wiener Akad. Ber. (2. Abt.) **84**, 511, 1881.
163) G. Lewis u. Th. Wheeler, Ztschr. f. phys. Chem. **56**, 179, 1906.
164) Jörgensen, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **2**, 460, 1869.
165) Conroy, Proc. Roy. Soc. Lond. **25**, 51, 1876.
166) Traube, Phys. Ztschr. **10**, 667, 1909.
167) Martens, Verh. d. deutsch. phys. Ges. **4**, 138, 1902; Ann. Phys. [4] **8**, 464, 1902.
168) Stiefelhagen, Inaug.-Diss. Berlin 1905.
169) Sehrwald, Deutsche med. Wochenschr. **22**, 477, 1896.
170) Magnus u. Lindemann, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 271, 1910.
171) Smits u. W. Aten, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 264, 1910.
172) Kleemann, Proc. Roy. Soc. Lond. **79**, 220, 1907.
173) Reichenheim, Verh. d. deutsch. phys. Ges. **11**, 168, 1909.
174) Haber u. Just, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 278, 1910.
175) Amann, Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide **7**, 67, 1910; Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **48**, 442, 1910.
176) Haber, Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 1043, 1901.
177) F. Kohlrausch, Ann. Phys. [2] **26**, 161, 1885.
178) L. Vegard, Phil. Mag. [6] **18**, 465, 1909.
179) G. Bruni u. M. Amadori, Gaz. chim. ital. **42** (I), 121, 1912.
180) L. Meyer, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **13**, 1831, 1880.
181) Gorbenko, Chem.-Ztg. **30**, 1303, 1906.
182) Töpler, Wied. Ann. **53**, 343, 1894.
183) Berthelot, Thermochim. II, 15.
184) Nadejdin, Ann. d. Phys. Beibl. **9**, 721, 1885.
185) Favre u. Silbermann, Compt. rend. **29**, 449; Lieb. Ann. **72**, 209, 1849; Ann. chim. phys. [3] **37**, 461; Lieb. Ann. **88**, 163, 1853.
186) Berthelot, Thermochim. II, 44.
187) Walden, Ztschr. f. phys. Chem. **66**, 385, 1909.
188) T. E. Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 141, 1880.
188a) T. E. Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 385, 1880.
189) K. Beck, Ztschr. f. phys. Chem. **48**, 641, 1904.
190) Hannay, Proc. Roy. Soc. Lond. **30**, 478, 1880.
191) Inglis, Berzelius' Annal. **17**, 93, 1838; Phil. Mag. **9**, 450; Berzelius' Annal. **16**, 83, 1837; Phil. Mag. **7**, 441.
192) H. Kayser, Handb. d. Spektrokop. II. Bd., S. 158; III. Bd., S. 324, 1905.

193) Drugmans u. Ramsay, Journ. Chem. Soc. **77**, 1228, 1900.
194) Nièpce de St. Victor, Ann. chim. phys. [3] **22**, 85; Phil. Mag. [3] **32**, 206; Amer. Journ. sc. Sill. [2] **6**, 258, 1848; Compt. rend. **36**, 581; Phil. Mag. [4] **5**, 388; Dingl. polyt. Journ. **128**, 137; Lieb. Ann. **88**, 215, 1853.
195) V. Meyer, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **13**, 394, 1880.
196) Crafts u. F. Meier, Compt. rend. **90**, 690; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**, 851, 1880.
197) St. Claire-Deville u. Troost, Ann. chim. phys. **58**, 257, 1860.
198) A. Krause (u. V. Meyer), Ztschr. f. phys. Chem. **6**, 5, 1890.
199) Troost, Compt. rend. **95**, 30, 1882.
200) Troost, Compt. rend. **91**, 54, 1880.
201) H. Biltz, Ztschr. f. phys. Chem. **2**, 934, 1888.
202) E. P. Perman, Proc. Roy. Soc. **48**, 45, 1890.
203) Dewar u. Scott, Rep. Brit. Assoc. **1881**, 597.
204) Scott, Proc. Roy. Soc. Lond. **23**, 356, 1888.
205) Crafts u. F. Meier, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **13**, 1316, 1880.
206) Bineau, Compt. rend. **49**, 799; Lieb. Ann. **114**, 383, 1859.
207) Dumas, Ann. chim. **50**, 172, 1832; Schweigg. Journ. **1832**, 298.
208) V. Meyer, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **13**, 1103, 1880.
208a) V. Meyer, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **14**, 1453, 1881.
209) V. Meyer, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **13**, 1010, 1880.
210) Crafts, Compt. rend. **90**, 183, 1880.
211) H. Biltz u. V. Meyer, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **22**, 725, 1889.
212) Crafts u. F. Meier, Compt. rend. **92**, 39, 1881.
213) Berthelot, Compt. rend. **98**, 952, 1884.
214) Crafts, Compt. rend. **98**, 1259, 1884.
215) Salet, Bull. soc. chim. de Fr. **34**, 674, 1880.
216) A. Naumann, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **13**, 1050, 1880.
217) Berthelot, Compt. rend. **91**, 77; Ann. chim. phys. [5] **22**, 456, 1880.
218) Boltzmann, Sitzgsber. d. Wiener Akad. d. Wiss. (2. Abt.) **88**, 896, 1888.
219) M. Planck, „Thermodynamik", 2. Aufl., Leipzig 1905, S. 215 f.
220) Sperber, Ztschr. f. anorg. Chem. **15**, 281, 1897.
221) Brill, Ztschr. f. phys. Chem. **57**, 721, 1907.
222) Thiele, Ztschr. f. anorg. Chem. **1**, 277, 1892.
223) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. Lond. **42**, 343, 1887; Chem. News **55**, 252.
224) Strecker, Wied. Ann. **13**, 20, 1881.
225) Boltzmann, Wied. Ann. **13**, 544, 1881.
226) G. Jäger, Monatsh. **8**, 1498, 1887.
227) Matthies, Phys. Ztschr. **6**, 729, 1905; Ann. d. Phys. [4] **18**, 473, 1905.
228) Bode, Phys. Ztschr. **6**, 618, 1905.
229) W. H. Müller, Pogg. Ann. **28**, 386, 1833.
230) Daniell, Phil. Mag. [3] **2**, 381, 1833.
231) Brewster, Phil. Mag. [3] **8**, 384, 1836.
232) H. Konen, Ann. d. Phys. **65**, 257, 1898.
233) Thalén, Pogg. Ann. **139**, 503, 1870.
234) Andrews, Chem. News **24**, 75, 1871.
235) Morghen, Atti Accad. dei Lincei [3] **8**, 327, 1884; Mem. soc. spettros. It. **13**, 127, 1884.
236) Liveing u. Dewar, Chem. News **47**, 121, 1883.
237) Hasselberg, Mém. Acad. St. Pétersbg. [7] **36**, Nr. 17, 1889.
238) Ebert, Sitzgsber. d. phys.-med. Soc. Erlangen 1889; Wied. Ann. **53**, 157, 1894.
239) Lockyer, Proc. Roy. Soc. Lond. **22**, 371, 1874.
240) Wüllner, Pogg. Ann. **120**, 158, 1863.
241) Evershed, Phil. Mag. [5] **39**, 460, 1895.
242) Friedrichs, Ztschr. f. wiss. Photogr. **3**, 154, 1905.
243) Salet, Compt. rend. **74**, 1249; **75**, 76; Ann. chim. phys. [4] **28**, 5, 1872.
244) Plücker, Pogg. Ann. **105**, 83, 1858; **107**, 638, 1859.
245) Plücker u. Hittorf, Phil. Trans. **155**, 1, 1865.
246) Goldstein, Verh. d. Dtsch. phys. Ges. **5**, 38, 1886; Ann. d. Phys., Beibl. **14**, 616, 1890.

247) Trowbridge u. Richards, Phil. Mag. **43**, 138, 1897.
248) Ciamician, Wiener Akad. Ber. (2. Abt.) **77**, 839, 1878; **78**, 867, 1879.
248a) Ciamician, Wien. Anz. **1880**, 138.
249) de Gramont, Ann. chim. phys. [7] **10**, 1897; Bull. soc. franç. d. mines **18**, 169, 1895.
250) Mitscherlich, Pogg. Ann. **121**, 459, 474, 485, 488, 1864.
251) R. Wood, Phil. Mag. [6] **12**, 329, 1906; Phys. Ztschr. **8**, 517, 1907.
252) Puccianti, Atti Accad. dei Lincei Roma [5] **14**, I, 84, 1905.
253) Fredenhagen, Phys. Ztschr. **8**, 89, 407, 1907.
254) Nasini u. Anderlini, Atti Accad. dei Lincei Roma [5] **13**, II, 59, 1904.
255) Köthner u. Aeuer, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **37**, 2536, 1904.
256) Lommel, Wied. Ann. **19**, 356, 1883.
257) Leroux, Compt. rend. **55**, 126; Pogg. Ann. **117**, 659, 1871.
258) Hurion, Ann. de l'école norm. [2] **6**, 367, 1877.
259) Wood, Phil. Mag. [6] **12**, 147, 1906.
260) Panaotovic, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1342.
261) J. J. Thomson, Anwend. d. Dynamik auf Phys. u. Chem., Leipzig 1890.
262) Villard, Rev. géner. d. sci. **1898**, Nr. 21; Chem. News **78**, 297, 309, 1898.
263) R. Wood, Ztschr. f. phys. Chem. **19**, 689, 1896.
264) Jakowkin, Ztschr. f. phys. Chem. **13**, 539, 1894.
265) Dossios u. Weith, Ztschr. f. Chem. **1869**, 379; Ber. d. naturwiss. Ges. Zürich **1868**, 258.
266) Wittstein, Vierteljahrsschr. f. Pharm. **6**, 201, 1857.
267) Mac Lauchlan, Ztschr. f. phys. Chem. **44**, 600, 1903.
268) Bosse, cit. in Gmelin-Krauts Handb. [I] **2**, 309, VII. Aufl., 1909.
269) Dietze, Pharm. Ztg. **43**, 290, 1898.
270) Hartley u. Campbell, Journ. Chem. Soc. Lond. **93**, 741, 1908.
271) Luther u. Sammet, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 293, 1905.
272) Jakowkin, Ztschr. f. phys. Chem. **20**, 19, 1896.
273) Noyes u. Seidensticker, Ztschr. f. phys. Chem. **27**, 357, 1898; Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 217.
274) Andrews, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 864, 1902.
275) H. Euler, Wied. Ann. **63**, 273, 1897.
276) Walden, Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 77, 1906.
277) Sammet, Ztschr. f. phys. Chem. **53**, 641, 1905.
278) Pickering, Journ. Chem. Soc. Lond. **53**, 865, 1888.
279) Parsons, Journ. of Phys. Chem. **11**, 659, 1907.
280) Dawson, Ztschr. f. phys. Chem. **56**, 605, 1906.
280a) Dawson, Journ. Chem. Soc. Lond. **79**, 238, 1901.
281) E. Brunner, Ztschr. f. phys. Chem. **58**, 1, 1906.
281a) E. Brunner, Ztschr. f. phys. Chem. **63**, 487, 1908.
281b) E. Brunner, Ztschr. f. phys. Chem. **56**, 321, 1906.
282) Koller, N. Pharm. Jahrb. **25**, 206, 1866.
283) Soquet u. Guillermond, Journ. pharm. chim. [3] **26**, 280, 1854.
283a) Debauque, Journ. pharm. chim. [3] **20**, 34, 1851.
284) Dumas, Traité de chimie.
285) Connel u. R. Brandes, Berzelius' Annal. **13**, 76, 1834; Lieb. Ann. **3**, 313, 317.
286) Kraus, N. Rep. Pharm. **21**, 385, 1872.
287) Walden, Ztschr. f. phys. Chem. **43**, 385, 1903.
288) Solly, Phil. Mag. **8** (1830); Pogg. Ann. **37**, 420, 1836; Berzelius' Annal. 17, 92, 1838.
289) Sloane, Chem. News **46**, 194, 1882.
290) Franklin u. Kraus, Amer. Chem. Journ. **20**, 821, 1898.
291) Antony u. Magri, Gaz. chim. ital. **35**, I, 206, 1905.
292) Sestini, Bull. soc. chim. [2] **10**, 226, 1868.
293) Vaubel, Journ. f. prakt. Chem. [2] **63**, 381, 1901.
294) Hantzsch u. Vagt, Ztschr. f. phys. Chem. **38**, 705, 1901.
295) Arctowski, Bull. Acad. Roy. Belg. [3] **27**, 905, 1894; Ztschr. f. anorg. Chem. **6**, 392, 1894.

296) L. Bruner, Ztschr. f. phys. Chem. **26**, 145, 1898.
297) Berthelot u. Jungfleisch, Compt. rend. **69**, 338, 1869; Bull. soc. chim. [2] **13**, 303; Ann. chim. phys. [4] **26**, 396, 1872.
298) Arctowski, Ztschr. f. anorg. Chem. **11**, 276, 1896.
299) Ströholm, Ztschr. f. phys. Chem. **44**, 721, 1903.
300) W. Herz u. Knoch, Ztschr. f. anorg. Chem. **45**, 262, 1905.
301) Jakowkin, Ztschr. f. phys. Chem. **18**, 585, 1895.
302) Waentig, Ztschr. f. phys. Chem. **68**, 513, 1909.
303) Ogier, Compt. rend. **91**, 924, 1880.
304) Marignac, N. Arch. Pharm. **39**, 217, 1870.
305) Retgers, Ztschr. f. anorg. Chem. **3**, 343, 1893.
306) J. Traube, Verh. deutsch. Naturforsch. **63**, II, 103, 1891.
307) Barnard, Pharm. Review **26**, 308, 1908.
308) Mathews, Journ. of Phys. Chem. **9**, 641, 1905.
309) Greuel, Arch. Pharm. [3] **23**, 431, 1885.
310) Eremie-Popa, Inaug.-Diss. Leipzig 1905.
310a) Allen, Journ. Soc. Chem. Ind. **5**, 65, 282, 1886; Pharm. Journ. Trans. [3] **16**, 810.
311) Dawson, Journ. Chem. Soc. **81**, 1086, 1902.
312) Sackur, 86. Ber. d. schles. Ges. f. vaterl. Kult., naturwiss. Sekt. 1908; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1792.
313) W. Herz u. H. Fischer, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **37**, 4746, 1904.
313a) W. Herz u. Kurzer, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 240, 1910.
314) L. Bruner, Anz. Akad. d. Wiss., Krakau **1907**, 731.
314a) L. Bruner, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 264, 1910.
315) Gautier u. Charpy, Compt. rend. **110**, 189, 1890.
316) Kekulé, Lieb. Ann. **131**, 122, 1864.
317) Rigollot, Compt. rend. **112**, 38, 1891.
318) Lachmann, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 50, 1903.
319) Krüss u. Thiele, Ztschr. f. anorg. Chem. **7**, 52, 1894.
320) Coblentz, Ztschr. f. phys. Chem. Ref. **45**, 716, 1903; Phys. Rev. **16**, 35, 72; Ztschr. f. phys. Chem. Ref. **48**, 375, 1903; Phys. Rev. **17**, 51.
321) Demmering, Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
322) Tyndall, Phil. Mag. [4] **28**, 329, 1864.
323) Désains, Compt. rend. **70**, 985, 1870.
324) Aymonnet, Compt. rend. **82**, 1153, 1876.
325) de Abney u. Festing, Proc. Roy. Soc. Lond. **34**, 480; Chem. News **47**, 63, 1884.
326) E. Wiedemann, Wied. Ann. **41**, 299, 1890; Sitzgsber. phys.-med. Soz. Erlangen **7**, 3, 1887.
327) Liebreich, priv. Mitteilung an Wiedemann.
328) Kundt, Pogg. Ann., Jubelbd. **1874**, 616; Pogg. Ann. **143**, 209, 1871.
329) Glan, Ann. d. Phys. [2] **3**, 54, 1878.
331) Ebert, Sitzgsber. d. phys.-med. Soz. Erlangen **8**, 3, 1899.
332) Beckmann (u. Mitarb.), Ztschr. f. phys. Chem. **58**, 543, 1907.
333) Paternò u. Nasini, Gaz. chim. ital. **18**, 179, 1888; Rend. Accad. Lincei Roma [4] **4**, I, 782; Berichte Dtsch. Chem. Ges. **21**, 2153, 1888.
334) M. Loeb, Ztschr. f. phys. Chem. **2**, 606, 1888.
335) Oddo u. Serra, Gaz. chim. ital. **29**, II, 343, 1899.
336) Beckmann u. Stock, Ztschr. f. phys. Chem. **17**, 107, 1895.
337) J. Hertz, Ztschr. f. phys. Chem. **6**, 358, 1890.
338) v. Ostromisslensky, Ztschr. f. phys. Chem. **57**, 341, 1906.
339) Beckmann u. Junker, Ztschr. f. anorg. Chem. **55**, 371, 1907.
340) Beckmann, Ztschr. f. phys. Chem. **5**, 76, 1890.
341) Aymonnet, Compt. rend. **83**, 971, 1877.
342) H. W. Vogel, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **8**, 919, 1875.
343) Zeisel, Monatsh. f. Chem. **6**, 989, 1885; **7**, 406, 1886; Ber. III. Kongr. f. angew. Chem. Bd. II, 63, 1898.
344) Lassar-Cohn, Arbeitsmeth. d. organ. Chemie, 3. Aufl., Allgem. Teil, S. 412.
345) Riche, Compt. rend. **46**, 348, 1858.
346) Th. Wolf, Ztschr. f. phys. Chem. **48**, 95, 1904.

346a) Steinberg, Journ. f. prakt. Chem. **25**, 387, 1842.
347) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **8**, 110, 1891.
348) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **6**, 16, 573, 1890.
349) Biddle, Amer. Chem. Journ. **29**, 341, 1903.
350) Hantzsch u. Denstorff, Lieb. Ann. **349**, 1, 1906.
351) Schützenberger, Compt. rend. **75**, 1511, 1872.
352) Hildebrand u. Glascock, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 26, 1909.
353) Dolezalek, Ztschr. f. phys. Chem. **64**, 727, 1908.
354) Gautier u. Charpy, Compt. rend. **111**, 645, 1890.
355) Carcano, Boll. Chim. Farm. **47**, 5, 1908.
356) Timmermans, Journ. de chim. phys. **4**, 170, 1906.
357) Beckmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **63**, 63, 1909.
358) Olivari, Atti Accad. Lincei [5] **17**, II, 512, 1909.
359) Bancroft, Ztschr. f. phys. Chem. **31**, 188, 1899.
360) vom Rath, Pogg. Ann. **110**, 116, 1860 u. [133]) S. 40.
361) Ephraim, Ztschr. f. anorg. Chem. **58**, 338, 1908.
362) Baedeker, Phys. Ztschr. **9**, 431, 1908.
363) Davis, Journ. Chem. Soc. Lond. **91**, 1666, 1907.
364) G. C. Schmidt, Ztschr. f. phys. Chem. **15**, 58, 1894.
365) Küster, Allgem. Chemie, Heidelberg 1906, S. 420.
366) Walker u. Kay, Proc. Roy. Soc. Edinbgh. **21**, 235, 1896.
367) Lenssen u. Löwenthal, Journ. f. prakt. Chem. **86**, 216, 1862.
368) Damour, Journ. f. prakt. Chem. **71**, 305, 1857.
369) Orlow, Chem.-Ztg. **31**, 75, 1907.
370) Stein, Journ. f. prakt. Chem. **106**, 310; Ztschr. f. anal. Chem. **9**, 390, 1870.
371) W. Biltz, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **37**, 719, 1904.
372) Sommerfeldt, N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Paläontol. **2**, 43, 1902.
373) Berthelot, Compt. rend. **127**, 793, 1898.
374) Ogier, Compt. rend. **85**, 957, 1877.
375) Sementini, Journ. of the Roy. Inst. II, **77**, 1833.
376) Wehsarg, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **17**, 2896, 1884.
377) Moissan, Ann. chim. phys. [6] **24**, 242, 1891.
378) Most, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **13**, 2029, 1881.
379) Mac Ivor, Chem. News **86**, 5, 1902.
380) Boulouch, Compt. rend. **136**, 1577, 1903.
381) A. Smith u. Carsons, Ztschr. f. phys. Chem. **57**, 692, 1906; **61**, 200, 1907.
382) Kruyt, Ztschr. f. phys. Chem. **64**, 513, 1908.
383) Grossourdy, Journ. chim. méd. **9**, 373; Berz. Ann. **24**, 78, 1845.
384) Pellini u. Pedrina, Atti Accad. Lincei Roma [5] **17**, II, 78, 1908; Gaz. chim. ital. **39**, I, 23, 1909.
385) Pellini, Atti Accad. Lincei [5] **18**, I, 463, 1909; Gaz. chim. ital. **39**, II, 436, 1909.
386) Schneider, Pogg. Ann. **129**, 627, 1866.
387) von Bolton, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 165, 1902.
388) Merz u. Weith, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **6**, 1518, 1873.
389) Merz u. Holzmann, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **22**, 867, 1889.
390) Shenstone, Journ. Chem. Soc. Lond. **71**, 471, 1897.
391) F. Meyer, Compt. rend. **139**, 733, 1905.
392) Houllevigue, Compt. rend. **137**, 47, 1903.
393) Lenssen, Journ. f. prakt. Chem. **81**, 276, 1860.
394) A. Bach, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **37**, 3794, 1904; **40**, 230, 1907.
395) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **15**, 185; **16**, 442; Compt. rend. **87**, 667, 1878.
396) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **84**, 385, 1861.
397) Lunge, Ztschr. f. anal. Chem. **29**, 6, 1890.
398) Foerster u. Gyr, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 75, 1903.
399) Kämmerer, Journ. f. prakt. Chem. **85**, 452, 1862; Ztschr. f. Chem. u. Pharm. **1862**, 435; Pogg. Ann. **138**, 390, 405, 1870.
400) 400a) 400b) Bray, Ztschr. f. phys. Chem. **54**, 463, 569, 731, 1906.
401) Bunsen, Lieb. Ann. **86**, 265, 1853; Ann. chim. phys. **84**, 1; „Über eine neue volumetr. Methode usw.", Heidelberg 1854.

402) Finkener, Lehrb. d. quant. Analyse VI, 937.
402a) Volhard, Lieb. Ann. **242**, 94, 1887.
403) Rupp, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **35**, 3694, 1902.
404) Ashley, Amer. Journ. Sc. Sill. [4] **19**, 237; **20**, 13; Ztschr. f. anorg. Chem. **45**, 39, 1905.
405) Berthelot, Compt. rend. **76**, 746, 1873; **87**, 668, 1878; Ann. chim. phys. [5] **16**, 443, 1879.
406) Jacobsen, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1999, 1887.
407) Pollitzer, Inaug.-Diss. Berl. 1909; Ztschr. f. anorg. Chem. **64**, 121, 1909.
408) Thomsen, Thermochem. Untersuchungen, II. Bd., S. 30, 60, 399.
409) A. Naumann, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **2**, 1177, 1869; Lieb. Ann. **151**, 145, 1870.
410) Dupasquier, Ann. chim. phys. [2] **73**, 310, 1840.
411) Brunck, Ztschr. anal. Chem. **45**, 541, 1906.
412) Curtius u. Schultz, Journ. f. prakt. Chem. [2] **42**, 521, 1890.
413) Ebler, Habilitationsschr. Heidelbg. 1905, S. 33.
414) Stollé, Journ. f. prakt. Chem. [2] **66**, 332, 1902.
415) Husson, Compt. rend. **67**, 56, 1869.
416) Berthelot, Compt. rend. **84**, 734, 1887; Ann. chim. phys. [5] **13**, 20, 1878; Compt. rend. **109**, 592, 593, 1889.
417) Berthelot, Compt. rend. **86**, 628, 1878.
418) Olivari, Atti Accad. Lincei Roma [5] **17**, II, 717, 1908.
419) K. Brückner, Monatsh. f. Chem. **27**, 341, 1906.
420) Schuyten, Chem.-Ztg. **31**, 1135, 1907; **32**, 619, 1908; **33**, 480, 1909.
421) Kern, Chem. News **33**, 184, 1876.
422) C. Mohr, Lieb. Ann. **105**, 57, 1850.
423) Preuß, Lieb. Ann. **29**, 323, 1839.
424) Blomstrand, Journ. f. prakt. Chem. [2] **3**, 207, 1871.
425) Donnan u. Le Rossignol, Journ. Chem. Soc. Lond. **83**, 703, 1903.
426) Just, Ztschr. f. phys. Chem. **63**, 577, 1908.
427) Matuschek, Chem.-Ztg. **27**, 1000, 1903.
428) Rupp u. Schiedt, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **35**, 2430, 1902.
429) Rupp u. Schiedt, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **35**, 2191, 1902.
430) Beketow, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **1**, 44, 1881; Berichte Dtsch. Chem. Ges. **14**, 2052, 1881, Ref.
431) Potilitzin, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **1**, 49, 1881; Berichte Dtsch. Chem. Ges. **14**, 2053, 1881, Ref.
432) W. Pawlow u. Schein, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**, 943, 1907.
433) Senderens, Compt. rend. **104**, 175, 1887.
434) Landolt, Ztschr. f. phys. Chem. **64**, 609, 1908.
435) R. Schneider, Pogg. Ann. **111**, 249, 1860; Journ. f. prakt. Chem. [2] **23**, 486, 1881; [2] **36**, 498, 1887.
436) Ephraim, Ztschr. f. anorg. Chem. **58**, 238, 1908.
437) S. Zinno, N. Rep. Pharm. **20**, 449, 1871.
438) Wegner, Lieb. Ann. **174**, 129, 1874.
439) Warren, Chem. News **60**, 158, 1889.
440) Mahn, Jenaische Ztschr. f. Med. u. Naturw. **5**, 163, 1869.
441) Wöhler u. Buff, Ann. chim. phys. [3] **52**, 257; Pogg. Ann. **102**, 313, 1857.
442) Friedel, Compt. rend. **47**, 98, 1858; Lieb. Ann. **149**, 96; Journ. f. prakt. Chem. **107**, 245, 1869.
443) Lamplough, Proc. Chem. Soc. London **24**, 29, 1908.
444) Ostrogovich u. Silbermann, Bulet. Societ. de Sciint. di Bucar. **16**, 120, 1907.
445) Hlasiwetz, Wiener Akad. Anzeiger **1867**, 131; Journ. f. prakt. Chem. **101**, 315; Ztschr. f. anal. Chem. **6**, 447, 1867.
446) Weiß, Inaug.-Diss. Wien, Technische Hochsch.
447) Feigl, Biochem. Ztschr. **8**, 467, 1908.
448) Binz, Arch. f. exp. Pathol. **13**, 139, 1881.
449) E. Frank, Ungar. naturw. Ber. **1**, 314, 1884.
450) Miquel, Monit. scient. [3] **14**, 170, 1884.

451) Meldrum, Chem. News **74**, 184, 1896.
452) R. Weber, Journ. f. prakt. Chem. [2] **25**, 224, 1882.
453) Bussy, Ann. chim. phys. [2] **26**, 419, 1824.
454) Wach, Schweigg. Journ. **50**, 37, 1827.
455) B. Fischer, Pogg. Ann. **16**, 121, 1829, Fußnote.
456) Schützenberger, Compt. rend. **52**, 135, 1861; **54**, 1026, 1862; Journ. f. prakt. Chem. **88**, 1, 1863; Bull. soc. chim. [2] **31**, 194, 1879.
457) Aronheim, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **12**, 26, 1879.
458) F. Mylius, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **20**, 688, 1887.
459) Küster, Ztschr. f. phys. Chem. **16**, 156, 1895.
460) F. Mylius, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 385, 1895.
461) Ch. F. Roberts, Amer. Journ. sc. Sill. **47**, 422, 1894.
462) Tomlinson, Phil. Mag. [5] **20**, 168, 1885.
463) Guichard, Bull. soc. chim. **5**, 115, 1863.
464) Baudrimont, Compt. rend. **51**, 825, 1860; Journ. pharm. chim. [3] **39**, 45.
467) Padoa u. Savaré, Atti Accad. Lincei Roma [5] **14**, I, 467, 1905.
468) Coehn, Ztschr. f. Elektrochem. **4**, 65, 1897.
469) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner, Jena 1895.
470) Seyfert, Ztschr. f. angew. Chem. **1888**, 15.
471) Rouvier, Compt. rend. **114**, 128, 749, 1366, 1892; **117**, 281, 461, 1893; **118**, 743, 1894.
472) Küster, Lieb. Ann. **283**, 360, 1894.
473) Meineke, Chem.-Ztg. **18**, 157, 1894.
474) Hale, Amer. Chem. Journ. **28**, 438, 1902; Ztschr. f. anorg. Chem. **31**, 100, 1902.
475) J. Pinnow, Ztschr. f. analyt. Chem. **41**, 485, 1902.
476) K. Tinkler, Journ. Chem. Soc. Lond. **93**, 1611, 1908.
477) Pohl, Journ. f. prakt. Chem. **83**, 35, 1861.
478) Tschirikow, Russ. Ztschr. Pharm. **1891**, 802.
479) Padoa, Atti R. Accad. Lincei. Roma [5] **17**, I, 214, 1908.
480) Rose-Finkener, Handb. d. analyt. Chem. Bd. I, 735, 1867.
481) Lonnes, Ztschr. f. analyt. Chem. **33**, 409, 1894.
482) Musset, Pharm. Centralbl. **37**, 556, 1896.
483) van Deventer, Chem. Centralbl. **1888**, 424; Maandebl. **14**, 99.
484) Boudonneau, Bull. soc. chim. de Fr. [2] **28**, 452, 1877.
485) Katayama, Ztschr. f. anorg. Chem. **56**, 209, 1907.
486) Andrews u. Göttsch, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 865, 1902.
487) Duclaux, Compt. rend. **74**, 533, 1872; Ann. chim. phys. [4] **25**, 264; Dingl. polyt. Journ. **205**, 274.
488) Personne, Journ. pharm. chim. [3] **39**, 49, 1860.
489) Friedenthal, Centralbl. f. Physiol. **13**, 54, 1899.
490) Beckurts u. Freytag, Pharm. Centralh. **27**, 231, 1886.
491) Reinisch, N. Jahrb. d. Pharm. **13**, 354, 1860.
492) Duroy, Compt. rend. **51**, 1031, 1860; Journ. f. prakt. Chem. **82**, 382; Journ. pharm. chim. [3] **39**, 94.
493) Schönbein, Göttinger Nachr. **1862**, 524.
495) Berzelius, Lehrbuch d. Chemie, 5. Aufl., I. Bd., S. 260, 1843.
496) Collitt, Pharmaceutical Journ. [4] **28**, 115, 1909.
497) Nicloux, Compt. rend. **126**, 746, 1898.
498) Gardner u. Hodgeson, Proc. Chem. Soc. Lond. **24**, 273, 1909.
499) Herroun, Phil. Mag. **40**, 41; Chem. News **71**, 241, 1895.
500) Kollider, Amer. Journ. sc. Sill. [4] **20**, 1, 1905.
501) Krüger, Berzelius' Annal. **2**, 67, 1823; Schweigg. Journ. **2**, 292.
502) Werner, „Neuere Ansichten auf d. Gebiete d. anorg. Chem.", 2. Aufl., Braunschweig, Vieweg.
503) de la Roche, Compt. rend. **54**, 600, 1862.
504) Abegg, Ztschr. f. anorg. Chem. **39**, 330, 1904.
505) Skrabal, mündl. Mitteilung.
506) Traube, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **40**, 130, 723, 1907; Ann. d. Phys. [4] **22**, 519, 1907.
507) Walden, Ztschr. f. phys. Chem. **65**, 282, 1908.

508) Walden, Ztschr. f. phys. Chem. **65**, 129, 1908.
509) Jul. Thomsen, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **6**, 710, 1873; **10**, 1017, 1877; Journ. f. prakt. Chem. [2] **16**, 323, 1877; [2] **21**, 56, 1880; „Thermoch. Untersuch." II, 169.
510) Rühlmann, Wied. Ann. **3**, 461, 1878.
511) L. Meyer, Wied. Ann. **16**, 394, 1882.
512) Kopp u. Pierre, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **16**, 2458, 1883.
513) J. W. Brühl, Ztschr. f. phys. Chem. **7**, 140, 1891.
514) Conrady, Ztschr. f. phys. Chem. **3**, 210, 1889.
515) Hagen, Pogg. Ann. **131**, 117, 1867.
516) Schrauf, Wien. Akad. Ber. (2. Abt.) **52**, 176, 1865.
517) Gladstone, Chem. News **55**, 300, 1887.
518) Zecchini, Gaz. chim. ital. **22**, II, 592, 1892.
519) Gladstone u. Dale, Phil. Trans. **153**, 317, 1863.
519a) Eisenlohr, Ztschr. f. phys. Chem. **75**, 585, 1910.
520) Kastle, Amer. Chem. Journ. **23**, 500, 1899.
521) Hantzsch u. Slaiger, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **41**, 1204, 1908.
522) Maitland, Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 263, 1906.
523) Küster u. Crotogino, Ztschr. f. anorg. Chem. **23**, 87, 1900.
524) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **5**, 469, 1899.
525) Boericke, Ztschr. f. Elektochem. **11**, 57, 1905.
526) Smale, Ztschr. f. phys. Chem. **14**, 590, 1894.
527) Wilsmore, Ztschr. f. phys. Chem. **35**, 291, 1900; **36**, 92, 1901.
528) Abegg, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 569, 1903.
529) Roy Mott, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **5**, 73, 1904; Chem. Centralbl. **1904**, II, 936.
530) M. Thompson, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 731, 1906.
531) Le Blanc, Ztschr. f. phys. Chem. **8**, 299, 1891; Lehrb. d. Elektrochem., Leipzig.
532) Laurie, Chem. News **71**, 121, 1895; Proc. Roy. Soc. Edinb. **28**, 382, 1908; Ztschr. f. phys. Chem. **64**, 615, 1908; Proc. Roy. Soc. Edinb. **29**, 304, 1909; Ztschr. f. phys. Chem. **67**, 627, 1909.
533) W. Ostwald, Allgem. Chemie, 2. Bd., I, 954, 1893.
534) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **6**, 577, 1900; **8**, 426, 1902; **11**, 71, 1905.
535) F. Haber u. Russ, Ztschr. f. phys. Chem. **47**, 257, 1904.
536) F. Kohlrausch, Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 333, 1907.
537) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **66**, 785, 1898.
538) C. van Deventer, Chem. Weekbl. **2**, 135; Chem. Centralbl. **1905**, I, 990.
539) Kohlrausch, Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 132, 1908.
540) Berthelot, Compt. rend. **90**, 894, 1880; Ann. chim. phys. [5] **21**, 380; Thermochimie, II, 299.
541) Dushman, Journ. of Phys. Chem. **8**, 453, 1904.
542) Creighton u. Mackenzie, Amer. Chem. Journ. **39**, 474, 1908.
543) Loimaranta u. Luther, Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 33, 289, 1907.
544) G. Kussner, Arch. Pharm. **234**, 330, 1898.
544a) Abegg, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 569, 1903.
545) Tyndall, Chem. News **18**, 266, 1865.
546) Seubert u. Dorrer, Ztschr. f. anorg. Chem. **5**, 411, 339, 1894.
547) Braun, Ztschr. f. analyt. Chem. **3**, 453, 1864.
548) Carnegie, Chem. News **60**, 87, 1889.
549) Schükarew, Ztschr. f. phys. Chem. **38**, 353, 1901.
550) Seubert u. Gaab, Ztschr. f. anorg. Chem. **9**, 212, 1895.
551) Stortenbeker, Ztschr. f. analyt. Chem. **29**, 276, 1890.
552) Seubert u. Rohrer, Ztschr. f. anorg. Chem. **7**, 156, 395, 1893.
553) Steele, Journ. Chem. Soc. Lond. **91**, 1641, 1907.
554) Steele, Proc. Chem. Soc. Lond. **24**, 193, 1908.
555) Rupp u. Finck, Arch. Pharm. **240**, 663, 1902.
556) Luther u. Schilow, Ztschr. f. phys. Chem. **46**, 777, 1903.
557) Leeds, Chem. News **42**, 147, 1880; Journ. Amer. Chem. Soc. **2**, 249, 1880.
558) Loew, Fortschr. d. Phys. **1869**, 413.

559) Lemoine, Ann. chim. phys. [5] **12**, 240, 1877.
560) de Hemptinne, Ztschr. f. phys. Chem. **26**, 728, 1898.
561) Vidan, Journ. d. pharm. et de chim. [2] **20**, 349, 1874.
562) Plotnikow, Ztschr. f. phys. Chem. **58**, 214, 1907; **64**, 215, 1908.
563) Pinnow, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **34**, 2528, 1901.
564) Gomberg, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **35**, 132, 1902.
565) Straub, Arch. f. exp. Path. **51**, 383, 1904.
566) Jodlbauer, Arch. f. klin. Med. **85**, 395, 1905.
567) Luther u. Plotnikow, Ztschr. f. phys. Chem. **61**, 513, 1908.
568) Pellini u. Vaccari, Atti Accad. Lincei (Roma) **13**, II, 269, 1904.
569) Ferrière, Compt. rend. **74**, 1106, 1872.
570) Stegmüller, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 85, 1910; Inaug.-Diss. Karlsruhe 1909.
571) Berthelot, Compt. rend. **84**, 1408; Ann. chim. phys. [5] **12**, 312, 1877.
572) Ross, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 786, 1906.
573) de Koninck, Bull. soc. chim. Belg. **23**, 88, 1909.
574) Pendlebury u. Seward, Proc. Roy. Soc. London **45**, 396, 1889.
575) Walden u. Centnerszwer, Ztschr. f. phys. Chem. **42**, 432, 1903.
576) Walden u. Centnerszwer, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **32**, 2863, 1899; Ztschr. f. phys. Chem. **39**, 537, 1901; Ztschr. f. anorg. Chem. **30**, 242, 1902.
577) Péchard, Compt. rend. **130**, 1188, 1900.
578) Fox, Ztschr. f. phys. Chem. **41**, 458, 1902.
579) Saladin, Berzelius' Annal. **12**, 83, 1833; Journ. de chim. méd. **7**, 528.
580) Berg, Compt. rend. **138**, 907, 1904; Bull. soc. chim. de Fr. [3] **23**, 499, 1900.
581) Volhard, Bull. soc. chim. de Fr. [3] **23**, 673, 1900.
582) Topf, Ztschr. f. analyt. Chem. **26**, 281, 1887.
583) Menke, Chem. News **39**, 19, 1879.
584) Auger, Compt. rend. **146**, 477, 1908.
585) Remsen, Amer. Chem. Journ. **11**, 291, 1889; **14**, 81, 1892.
586) P. Pfeiffer, Ztschr. f. anorg. Chem. **31**, 191, 1902.
587) St. Claire-Deville, Compt. rend. **42**, 894, 1856; Journ. f. prakt. Chem. **69**, 379, 1856; Lieb. Ann. **101**, 196, 1857.
588) Lassaigne, Berzelius' Annal. **17**, 166, 1838; Journ. de chim. méd. [2] **2**, 247.
589) Davy, Ann. chim. **88**, 322, 1813.
590) Faraday, Pogg. Ann. Ergänzgsbd., II, 202, 1848; Phil. Trans. **135**, 161, 163, 1845.
590a) Faraday, Berzelius' Annal. **25**, 22, 1846; Chem. Gaz. **55**, 56.
591) Estreicher, Ztschr. f. phys. Chem. **20**, 605, 1897.
592) Mc Intosh, Steele u. Archibald, Ztschr. f. phys. Chem. **65**, 219, 1909.
593) Ladenburg u. Krügel, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **33**, 637, 1900.
594) Elliot u. McIntosh, Journ. of Phys. Chem. **12**, 163, 1908.
595) Cottrell, Journ. of Phys. Chem. **2**, 492, 1898.
596) Bleekrode, Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas **4**, 77, 1885.
597) Hittorf, Wied. Ann. **4**, 374, 1878.
598) Norris u. Cottrell, Amer. Chem. Journ. **18**, 96, 105, 1896.
599) Kemp, Phil. Mag. **7**, 444, 1835.
600) H. Biltz, Ztschr. f. phys. Chem. **10**, 354, 1892.
601) Hugot, Ann. chim. phys. [7] **21**, 5, 1900.
602) Strecker, Wied. Ann. **17**, 93, 1882.
603) Mascart, Compt. rend. **86**, 321, 1878; Brühl, Ztschr. phys. Chem. **7**, 25, 1891.
604) Nernst, Ztschr. f. Elektrochem. **15**, 687, 1909.
605) Ostwald, Allgem. Chemie II, 1, S. 111.
606) Berthelot, Compt. rend. **84**, 674, 1877.
607) Thomsen, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **6**, 432, 1873; Pogg. Ann. **148**, 177, 1873; Journ. f. prakt. Chem. **21**, 50, 1880; Thermoch. Untersuchungen II, 33. 40.
608) Favre u. Silbermann, Ann. chim. phys. [3] **36**, 44, 1852; [3] **37**, 406, 1853; Lieb. Ann. **88**, 155, 1853; Journ. Chem. Soc. Lond. **6**, 235, 1853.
609) Berthelot, Compt. rend. **84**, 674, 1877; **87**, 667, 1878; Ann. chim. phys. [5] **16**, 443, 1879; Compt. rend. **91**, 17, 1880; Ann. chim. phys. [5] **21**, 392, 1880.
610) Millon, Ann. chim. phys. [3] **12**, 330, 1844; Journ. f. prakt. Chem. **34**, 316, 337, 1845.

611) Favre, Compt. rend. **73**, 974, 1871.
612) Hautefeuille, Bull. soc. chim. de Fr. [2] **7**, 198, 200, 203; Compt. rend. **64**, 608, 704, 1867.
613) Lemoine, Compt. rend. **80**, 792, 1875; **85**, 34, 1877.
614) Bodenstein, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **26**, 1146, 2603, 1893; Ztschr. f. phys. Chem. **13**, 56, 1894; **22**, 1, 1897; **29**, 295, 1899; Habilitationsschr.: „Über Gasreaktionen i. d. chem. Kinetik", Leipzig 1899 bei Engelmann.
615) Vogel v. Falckenstein, Ztschr. f. phys. Chem. **68**, 279, 1909.
615a) Vogel v. Falckenstein, Ztschr. f. phys. Chem. **72**, 115, 1910.
616) F. Haber, „Thermodynamik techn. Gasreaktionen", München u. Berlin 1905.
617) Corenwinder, Ann. chim. phys. [3] **34**, 77, 1851; Lieb. Ann. **84**, 225; Journ. f. prakt. Chem. **55**, 300, 1852.
618) M. Bodenstein u. K. Wolgast, Ztschr. f. phys. Chem. **61**, 422, 1908.
619) Blundell, Pogg. Ann. **2**, 216, 1824.
620) Cooke, Chem. News **58**, 103, 1888.
621) Lemoine, Compt. rend. **85**, 144, 1877; **93**, 514, 1881.
622) Bodenstein, Ztschr. f. phys. Chem. **22**, 23, 1897.
623) Luther, persönl. Mitteilung an Bodenstein.
624) Bodenstein, Ztschr. f. phys. Chem. **61**, 447, 1908.
625) Moissan, Compt. rend. **135**, 563, 1902; Bull. soc. chim. de Fr. [3] **29**, 6, 1903.
626) Richardson, Journ. Chem. Soc. Lond. **51**, 801, 1887.
627) Damoiseau, Compt. rend. **91**, 883, 1881.
628) Berthelot, Compt. rend. **87**, 667, 1887; Ann. chim. phys. [5] **16**, 443, 1879.
628a) Berthelot, Compt. rend. **109**, 590, 1889.
629) Rose, Berzelius' Annal. **13**, 81, 1834; Pogg. Ann. **24**, 135, 1832.
630) Troost, Compt. rend. **92**, 715, 1881.
631) Rammelsberg, Berzelius' Annal. **19**, 235, 1840; Pogg. Ann. **44**, 545, 1838.
631a) Rammelsberg, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **2**, 17, 47, 1869; Pogg. Ann. **137**, 305, 1869.
632) Berthelot, Ann. chim. phys. [3] **46**, 492; Journ. pharm. [3] **29**, 333, 1856.
633) Bailey u. Fowler, Journ. Chem. Soc. London **53**, 755, 1888.
634) Dumas, Traité de chimie appl. Paris 1828, S. 99.
635) Rammelsberg, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **1**, 131, 1868.
636) Personne, Compt. rend. **52**, 468; Journ. f. prakt. Chem. **83**, 381, 1861.
637) Besson, Compt. rend. **122**, 814, 1896.
638) Besson, Compt. rend. **122**, 1200, 1896.
639) Austen, Amer. Chem. Journ. **11**, 270, 1889.
640) Chapman, Journ. Chem. Soc. **5**, 166; Journ. f. prakt. Chem. **101**, 383, 1867.
641) E. F. Smith u. F. L. Meyer, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 735, 1895.
642) Bodenstein, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **26**, 1146, 1893; Ztschr. f. phys. Chem. **13**, 56, 1894.
643) Vanderberghe, Maandbl. naturw. **22**, 35, 1898.
644) Ruff, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **41**, 3738, 1908.
645) Berthelot, Bull. soc. chim. de Fr. [2] **19**, 357, 1873; Compt. rend. **86**, 282, 1878; Ann. chim. phys. [5] **14**, 372, 1878; **23**, 95, 1881; Compt. rend. **92**, 436, 1881.
645a) Berthelot, Compt. rend. **76**, 741, 1873.
646) U. S. Pickering, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **26**, 2307, 1893.
647) Thomsen, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **6**, 713, 1873; Thermochem. Untersuch. II, 34, III, 76.
648) Favre, Ann. chim. phys. [5] **1**, 209, 1874.
649) Berthelot u. Louguinine, Compt. rend. **76**, 679, 1873; Bull. soc. chim. de Fr. [2] **19**, 1351, 1873; Ann. chim. phys. [5] **4**, 481; **6**, 292, 1875.
650) Bose, Phys. Ztschr. **6**, 548, 1905.
651) Topsoë, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **3**, 402, 1870.
652) Wright, Chem. News **23**, 253, 1871.
653) J. Gladstone, Phil. Mag. [4] **36**, 311, 1868.
654) Roscoe, Journ. Chem. Soc. Lond. **13**, 146; Lieb. Ann. **116**, 203, 1860.
655) Konowalow, Wied. Ann. **14**, 34, 1881.
656) Bineau, Ann. chim. phys. [3] **7**, 266, 1847.

657) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **159**, 233, 1876.
658) W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. **3**, 433, 1885; Ztschr. f. phys. Chem. **1**, 74, 97, 1887.
659) Kohlrausch-Holborn, Leitfähigkeit der Elektrolyte. Leipzig 1898.
660) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 1, 145, 1879.
661) Long, Wied. Ann. **9**, 613, 1880; Phil. Mag. [5] **9**, 313, 413, 1880.
662) Skraup, Monatsh. f. Chem. **30**, 675, 1909.
663) W. Perkin, Chem. News **60**, 253, 1889.
664) W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. [2] **28**, 449, 1883.
665) Landau, Ztschr. f. phys. Chem. **73**, 200, 1910.
666) J. Thomsen, Pogg. Ann. **138**, 201; **140**, 505, 1869; Berichte Dtsch. Chem. Ges. **3**, 187, 1870; Pogg. Ann. **140**, 532, 1870; **143**, 533, 1870; Thermochem. Unters. I, 154.
667) Weigert, Ztschr. f. phys. Chem. **60**, 546, 1907.
668) Battandier, Ztschr. f. analyt. Chem. **16**, 114, 1877; Journ. d. pharm. et de chim. [4] **24**, 214.
669) Downes u. Blunt, Proc. Roy. Soc. Lond. **29**, 219, 1879.
670) Thomsen, Thermochem. Unters. II, 486.
671) Oppenheim, Bull. soc. chim. de Fr. [2] **1**, 163, 1864.
672) Young, Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 851, 1897.
673) Ditte, Ann. chim. phys. [6] **13**, 1888; Compt. rend. **102**, 310, 1886.
674) Pellagri, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **8**, 1357, 1875.
675) Chiappe u. O. Malesci, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **9**, Ref. 1127, 1876.
676) Gossner, Ztschr. f. Krist. **38**, 132, 1904.
677) Thomsen, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **6**, 432, 1873.
678) Kaufler u. Kunz, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **42**, 385, 2483, 1909. — Kaufler, Inaug.-Diss. Basel 1909.
679) Berthelot, Compt. rend. **64**, 710, 760, 786, 829; Bull. soc. chim. de Fr. [2] **9**, 8, 91, 178, 265, 1867.
680) Kobert, Sitzungsber. d. naturforsch. Ges. zu Rostock **1901**, 15.
681) Altenberg, Arch. intern. de pharm. et de thérap. **8**, 140.
682) de Luynes, Ann. chim. phys. [4] **2**, 385, 1864.
683) Joss, Berzelius' Annal. **15**, 110, 1836; Journ. f. prakt. Chem. **1**, 133, 1834.
684) Erlenmeyer, Ztschr. Chem. Pharm. **1862**, 43.
685) Cl. Winkler, Journ. f. prakt. Chem. **102**, 33, 1867.
686) Bruylants, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **12**, 2059, 1879.
687) Étard u. Moissan, Bull. soc. chim. de Fr. [2] **34**, 69, 1880.
688) Kastle u. Bullock, Amer. Chem. Journ. **18**, 105, 1896.
689) Rieckher, N. Jahr. Pharm. **17**, 328, 1862.
690) Kolbe, Journ. f. prakt. Chem. [2] **15**, 172, 1877.
691) Vigier, Bull. soc. chim. de Fr. [2] **11**, 125, 1869.
692) Millon, Berzelius' Annal. **23**, 75, 1844; Journ. pharm. chim. **1**, 299.
693) Liebig, Lieb. Ann. **121**, 222, 1862; Dingl. polyt. Journ. **163**, 442, 1862.
694) L. Meyer, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **20**, 3381, 1887.
695) Étard, Bull. soc. chim. de Fr. [2] **49**, 742, 1888.
696) St. Claire-Deville, Berzelius' Annal. **21**, 58, 1841; Ann. chim. phys. [2] **75**, 46, 1840.
697) Bannow, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **7**, 1498, 1875.
698) Pettenkofer, Lieb. Ann. **138**, 57, 1866.
699) Mène, Berzelius' Annal. **30**, 38, 1851; Compt. rend. **28**, 478; Journ. f. prakt. Chem. **47**, 126, 1849.
700) Gladstone, Phil. Mag. [3] **35**, 345; Journ. f. prakt. Chem. **49**, 40, 1849.
701) d'Arcet, Berzelius' Annal. **9**, 80, 1830; Ann. chim. phys. [2] **37**, 220, 1828.
702) Boudroux, Compt. rend. **142**, 279, 1906; Bull. soc. chim. de Fr. [3] **35**, 493, 1906.
703) Kassner, Apoth.-Ztg. **24**, 52, 1909.
704) Stevenson, Chem. News **36**, 207, 1876.
705) Heikel, Amer. Journ. Pharm. **80**, 581, 1909.
706) Hantzsch u. Caldwell, Ztschr. f. phys. Chem. **61**, 227, 1908.
707) MacIntosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1097, 1908.
708) Walden, Ztschr. f. phys. Chem. **65**, 257, 1909.

709) Abegg u. Hamburger, Ztschr. f. anorg. Chem. **50**, 403, 1906.
710) Dawson u. Goodson, Journ. Chem. Soc. Lond. **85**, 796, 1904.
711) Abegg u. Bodländer, Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 453, 1899.
712) Johnson, Journ. Chem. Soc. Lond. **31**, 249, 1877.
713) Biltz u. Wilke-Dörfurt, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **38**, 123, 1905.
714) Dawson u. Jackson, Journ. Chem. Soc. Lond. **93**, 2063, 1908.
715) Dawson, Journ. Chem. Soc. Lond. **93**, 1308, 1908.
716) Dawson, Journ. Chem. Soc. Lond. **85**, 467, 1904.
717) Olivari, Atti Accad. Lincei Roma [5] **17**, II, 584, 1908.
718) Prescott, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 775, 1895.
719) Lami, Boll. Chim. Farm. **47**, 435, 1908.
720) Baup, Berzelius' Annal. **4**, 81, 1825; Buchners Rep. **14**, 276.
721) Piffard, Chem. News **3**, 42, 1861.
722) Jörgensen, Journ. f. prakt. Chem. [2] **2**, 347, 1879.
723) Dawson u. Gawler, Journ. Chem. Soc. Lond. **81**, 524, 1902.
724) Koppel, zitiert in [709]) S. 434.
725) Wells, Ztschr. f. anorg. Chem. **1**, 100, 1892.
726) Laurie, Ztschr. f. phys. Chem. **67**, 627, 1909.
727) Paternò u. Peratoner, Gaz. chim. ital. **21**, 110, 1891.
728) Le Blanc u. Noyes, Ztschr. f. phys. Chem. **6**, 385, 1890.
729) Guyard, Compt. rend. **97**, 526, 1883; Monit. scient. [3] **13**, 1011.
730) Burgess u. Chapman, Journ. Chem. Soc. Lond. **85**, 1305, 1904.
731) Taylor, Chem. News **76**, 17, 27, 1897; Manchester Memoirs **41**, 3, 1897.
732) Berthelot, Compt. rend. **90**, 1514, 1880; Ann. chim. phys. [5] **21**, 370, 1880.
733) Ries, Ztschr. f. Krist. **41**, 243, 1905.
734) Tinkler, Journ. Chem. Soc. Lond. **91**, 996, 1907.
735) Berthelot, Compt. rend. **100**, 761, 1885; **127**, 795, 1897.
736) Schwicker, Ztschr. f. phys. Chem. **16**, 303, 1895.
737) Wells u. Penfield, Ztschr. f. anorg. Chem. **1**, 85, 1892.
737a) Wells, Wheeler (u. Penfield), Ztschr. f. anorg. Chem. **1**, 442, 1892.
738) Péchard, Compt. rend. **128**, 1453, 1899.
739) Oddo, Atti Accad. Lincei [5] **10**, II, 119; Gaz. chim. ital. **31**, II, 151, 1901.
740) Le Blanc u. Reichinstein, Ztschr. f. Elektrochem. **15**, 261, 1909.
741) Sullivan, Ztschr. f. phys. Chem. **28**, 523, 1899.
742) Otto u. Tröger, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **24**, 154, 1891; Journ. f. prakt. Chem. [2], **47**, 99, 1893.
743) Raschig, Lieb. Ann. **230**, 221, 1885.
744) Foerster u. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 921, 1902.
745) Raschig, Ztschr. f. angew. Chem. **17**, 1398, 1904.
746) Seliwanow, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **27**, 1012, 1894; Journ. Russ. phys. chem. Ges. **27**, 553, 1895.
747) Seliwanow, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **26**, 985, 1893.
748) Skrabal, Sitzgsber. Wien. Akad. d. Wiss. **116**, Abt. 2b, 1907; Monatsh. f. Chem. **28**, 319, 1907.
749) Skrabal u. Buchta, Chem.-Ztg. **33**, 1184, 1193, 1909.
750) Lippmann, Compt. rend. **63**, 968, 1866.
751) Orton u. Blackman, Journ. Chem. Soc. Lond. **77**, 850, 1900.
752) Lunge u. Schoch, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1883, 1882.
753) Elbs, Chem. Centralbl. **1888**, 1379; 61. Naturforsch.-Versammlg. Köln.
754) Koene, Berzelius' Ann. **26**, 146, 1846; Pogg. Ann. **66**, 302, 1845.
755) Taylor, Journ. Chem. Soc. Lond. **77**, 725, 1900.
755a) Taylor, Proc. Chem. Soc. Lond. **18**, 72, 1902; Manchester Memoirs **47**, 1, 1902.
756) Topf, Ztschr. f. analyt. Chem. **26**, 165, 1887.
757) van Leent, Ztschr. f. analyt. Chem. **43**, 661, 1904.
758) Meineke, Chem.-Ztg. **19**, 2, 1895.
759) Wijs, Chem. Rev. d. Fett- u. Harzindustr. **1898**, 137; Ztschr. f. angew. Chem. **11**, 291, 1898.
760) Schwicker, Chem.-Ztg. **1891**, 630.
761) Deventer u. van't Hoff, Rec. trav. chim. d. Pays-Bas **7**, 35, 1888.

762) Töhl, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **25**, 1521, 1892.
762a) Töhl, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **26**, 2949, 1893.
763) Balard, Ann. chim. **32**, 337, 1826; Pogg. Ann. **8**, 114, 319, 461, 1826.
764) Lagermark, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **7**, 902, 1874.
765) Karsten, Ztschr. f. anorg. Chem. **53**, 365, 1907.
766) Jäger, zitiert in [767]).
767) Meerum-Terwogt, Ztschr. f. anorg. Chem. **47**, 203, 1905.
768) Löwig, Pogg. Ann. **14**, 485, 1828.
769) Bornemann, Lieb. Ann. **189**, 183, 1877.
770) Ruer, Ztschr. f. phys. Chem. **59**, 1, 1907.
771) van Laar, zitiert in [767]).
772) Hannay, Chem. News **39**, 41; Journ. Chem. Soc. Lond. **35**, 169, 1879.
773) Gernez, Compt. rend. **74**, 1190, 1872; Phil. Mag. [4] **43**, 473, 1872.
774) L. Bruner, Bull. int. de l'Acad. des sc. d. Cracovie **1902**, 181; Ztschr. f. phys. Chem. **41**, 513, 1902.
775) Merck, Pharm. Ztg. **50**, 1022, 1905.
776) Andrews, Ztschr. f. anorg. Chem. **36**, 76, 1903; Amer. Chem. Journ. **25**, 756, 1903.
777) Fresenius, Ztschr. f. analyt. Chem. **1**, 46, 1862.
778) Bunsen (u. Cohn), Lieb. Ann. **84**, 1, 1852.
779) Roberts, Amer. Journ. science Sill. [3] **48**, 151, 1894.
780) Sementini, Berzelius' Annal. **5**, 81, 1826; Biblioth. universelle **1824**, 19; Schweigg. Journ. N. R. **11**, 158.
781) Wöhler, Berzelius' Annal. **6**, 90, 1827; **7**, 119, 1828; Pogg. Ann. **8**, 95, 266.
782) Trapp, Journ. prakt. Chem. **63**, 108, 1854; Bull. Ac. St. Pétersbg. **13**, 13, 1855.
783) Stortenbeker, Ztschr. f. phys. Chem. **10**, 183, 1892.
784) Oddo, Atti Accad. Lincei Roma [5] **10**, II, 54, 1901; Gaz. chim. ital. **31**, II, 146, 1901.
785) Hannay, Journ. Chem. Soc. Lond. [2] **11**, 815, 1873.
786) Schützenberger, Ztschr. f. Chem. u. Pharm. **5**, 1, 1862.
787) Tanatar, Journ. russ. phys.-chem. Ges. [1] **25**, 97, 1893; Berichte **26** (Ref.) 368, 1893.
788) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **21**, 370; Compt. rend. **90**, 841, 1880; Thermochimie II, 136.
789) Kane, Berzelius' Annal. **18**, 119, 1839; Phil. Mag. **10**, 430, 1837; Journ. f. prakt. Chem. **11**, 250, 1837.
790) Berzelius, Lehrbuch d. Chemie (Dresden u. Leipzig 1845, 5. Aufl.), I, S. 258.
791) Bruni u. Callegari, Atti Accad. Lincei Roma [5] **13**, I, 481, 1904.
792) Sérullas, Berzelius' Annal. 83, 1825; Ann. chim. phys. **22**, 180, 1823; **43**, 127, 1830; Mém. sur les chlorures de l'iode; Ann. chim. phys. **45**, 63, 1830.
793) Stortenbeker, Rec. trav. chim. Pays-Bas **7**, 152; Ztschr. f. phys. Chem. **3**, 11, 1889.
794) Thomsen, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **15**, 3021, 1882; Thermochem. Unters. II, 135.
795) Faraday, Ostwalds Klassiker Nr. 86, S. 43.
796) Gernez, Compt. rend. **74**, 660, 1872; Phil. Mag. [4] **43**, 318, 1872.
797) Roscoe u. Thorpe, Phil. Trans. **167**, I, 207, 1876.
798) Philipp, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **3**, 4, 1870.
799) Sérullas, Ann. chim. phys. **43**, 113, 1830; Mém. sur les chlorures de l'iode, Ann. chim. phys. **45**, 63, 1830 u. Mém. de l'acad. des sc. **11**, 264, 1830.
800) Davy, Berzelius' Annal. **5**, 81, 1826; Ann. chim. **96**, 289, 1815.
801) Hartmann u. V. Meyer, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **26**, 1727, 1893; **27**, 426, 502, 1894.
802) Marignac, N. arch. ph. nat. **13**, 6 (Genf), 1861.
803) Liebig, Berzelius' Annal. **12**, 78, 91, 1833; Pogg. Ann. **100**, 361, 1832; Geigers Magaz. **34**, 27, 30.
804) Soubeiran, Berzelius' Annal. **18**, 138, 1839; Journ. pharm. **23**, 49.
805) Pleischl, Berzelius' Annal. **6**, 87, 1827; Schweigg. Journ. N. R. **15**, 1.
806) Henry, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **3**, 892, 1870.
807) Ingle, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 422, 1904.

808) Vogel, Kastn. Arch. **10**, 119, 1827.
809) Sodini, Gaz. chim. ital. **6**, 321, 1876.
810) Schützenberger, Bull. soc. chim. de Fr. [2] **26**, 529; Compt. rend. **84**, 389, 1877.
811) Thorpe u. Perry, Journ. Chem. Soc. Lond. **61**, 925, 1892.
812) Ditte, Ann. chim. phys. [4] **21**, 5, 1870; Compt. rend. **70**, 621; Bull. soc. chim. de Fr. [2] **13**, 318; Lieb. Ann. **156**, 335, 1870.
813) Schering, Dingl. polyt. Journ. **256**, 324, D. R. P. 30358/1885.
814) Scaulan, Jahresber. **1847/48**, 380; Chem. Soc. Mem. III, 321.
815) Klobach, Berzelius' Annal. **30**, 38, 1851; Arch. Pharm. [2] **60**, 34.
816) F. Meyer, Arch. Pharm. [2] **51**, 29, 1847.
817) Wöhler, Berzelius' Annal. **2**, 75, 1823; Gilb. Ann. **1821**, 271.
818) Sérullas, Berzelius' Ann. **5**, 66; Ann. chim. phys. **27**, 184, 1824.
819) Wackenroder, Pharm. Centralbl. **1839**, 780; Berzelius' Annal. **20**, 68, 1841; Arch. Pharm. **19**, 320.
820) Seubert u. Pollard, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **23**, 1062, 1890.
821) Linnemann, Lieb. Ann. **120**, 36, 1862.
822) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **5**, 479, 1875.
823) Berthelot, Compt. rend. **78**, 1093, 1873.
824) Berthelot, Compt. rend. **73**, 448, 1871.
825) Berthelot, Thermochimie II, 167.
826) Kobert, zitiert in [828]).
828) Goldfarb, Apoth.-Ztg. **6**, 701, 1892.
829) E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. **36**, 292, 1887.
830) Liebig, Lehrbuch d. Chemie, I. Bd.
831) Kastle u. Clark, Amer. Chem. Journ. **30**, 87, 1903.
832) Sérullas, Ann. chim. phys. **43**, 211; **45**, 68, 1830.
833) Meineke, Ztschr. f. anorg. Chem. **2**, 157, 165, 168, 1892.
834) Schaer, Lieb. Ann. **323**, 32, 1902.
835) Wurtz, Dictionnaire de chimie.
836) Gossin, Bull. soc. chim. de Fr. [2] **43**, 98, 1885.
837) Langlois, Ann. chim. phys. [3] **60**, 220; Compt. rend. **51**, 29; Journ. f. prakt. Chem. **80**, 501, 1860.
838) Mathewson u. Wells, Amer. Chem. Journ. **30**, 430, 1903.
839) Bineau, Berzelius' Annal. **19**, 254, 1840; Ann. chim. phys. **67**, 234, 1838.
840) Skrabal, Chem.-Ztg. **29**, 550, 1905.
841) Wolowski, Ztschr. f. analyt. Chem. **38**, 711, 1899.
842) Christomanos, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **10**, 434, 1007, 1877.
842a) Christomanos, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **10**, 782, 1877.
843) Chrétien, Compt. rend. **123**, 314, 1896.
844) Stanley, Chem. News **85**, 133, 1902.
845) T. u. P. Dupuis, Compt. rend. **143**, 282, 1906.
846) Brenken, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **8**, 487, 489, 1875.
847) Melikoff, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **8**, 490, 1875.
848) Leopold, Ztschr. f. phys. Chem. **65**, 428, 1909.
849) Basset u. Fielding, Chem. News **54**, 205, 1886.
850) Weinland u. Schlegelmilch, Ztschr. f. anorg. Chem. **30**, 134, 1902.
851) Emmet, Amer. Journ. sc. Sill. [1] **18**, 58, 1830.
852) B. Fischer, Pharm. Ztg. **82**, 694, 1887.
853) Filhol, Berzelius' Annal. **20**, 110; Journ. pharm. **25**, 431 u. 506, 1839; Journ. f. prakt. Chem. **18**, 457, 1839.
854) Wells u. Wheeler, Ztschr. f. anorg. Chem. **2**, 255, 1892.
855) Weber, Berl. Akad. Ber. **1866**, 348; Pogg. Ann. **128**, 459; Ztschr. f. Chem. **1866**, 626.
856) Jaillard, Ann. chim. phys. [3] **59**, 454; Journ. pharm. [3] **37**, 161, 1860.
857) Ruff u. Thiel, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **37**, 4513, 1904.
858) O. Riedel, Arb. Kais. Gesundheitsamt **2**, 466, 1887.
859) E. Tafel u. Tschirch, Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **30**, 229, 1892; Arch. Pharm. **230**, 331, 1892.
860) Langenbuch, Berl. klin. Wochenschr. **24**, 741, 1887.
861) Fichter u. Rohner, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **42**, 4093, 1909.

862) Beger, Chem.-Ztg. **33**, 1232, 1909.
863) Muir, Journ. Chem. Soc. Lond. **95**, 656, 1909.
864) Ogier, Compt. rend. **86**, 722, 1878.
865) Millon, Ann. chim. phys. [3] **12**, 331, 1844; Journ. f. prakt. Chem. [1] **34**, 321, 1845.
866) Chrétien, Compt. rend. **123**, 178, 1896; Ann. chim. phys. [7] **15**, 358, 1898.
867) Kämmerer, Journ. f. prakt. Chem. **83**, 72, 1861.
868) Kämmerer, Journ. f. prakt. Chem. **83**, 83, 1861.
869) Schönbein, Berzelius' Annal. **28**, 17, 18, 1849; Pogg. Ann. **70**, 87, 1847.
870) Eliasberg, Monit. scientif. [4] **8**, I, 422, 1894.
871) V. Meyer u. Wachter, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **25**, 2632, 1892.
872) Willgerodt, Journ. f. prakt. Chem. [2] **33**, 154, 1894; Berichte Dtsch. Chem. Ges. **29**, 2008, 1896.
873) Hlasiwetz u. Wesselsky, Wiener Sitzgsber. **60**, 290, 1869.
874) Gore, Chem. News **24**, 291, 1871; Phil. Mag. [4] **41**, 309, 1871.
875) Prideaux, Journ. Chem. Soc. Lond. **89**, 316, 1906.
876) Mac Ivor, Chem. News **32**, 232, 1876; Berichte Dtsch. Chem. Ges. **8**, 1466, 1875.
877) Rammelsberg, Berzelius' Annal. **25**, 87, 1846; Pogg. Ann. **62**, 416, 1844.
878) Filhol, Ann. chim. phys. [3] **21**, 415, 1847; Lieb. Ann. **64**, 135, 1847.
879) Baxter u. Tilley, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 201, 1909; Ztschr. f. anorg. Chem. **61**, 293, 1908.
880) Berthelot, Compt. rend. **84**, 734, 1408, 1877; Ann. chim. phys. [5] **13**, 25, 1878.
881) J. Thomsen, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **6**, 713, 1873; Journ. f. prakt. Chem. [2] **11**, 147, 1875; Pogg. Ann. **151**, 198, 1873; Thermochem. Unters. II, 155 ff., 402.
882) Guichard, Bull. soc. chim. de Fr. [4] **5**, 86; Compt. rend. **147**, 1306, 1909.
883) Salet, Compt. rend. **80**, 884, 1875.
884) Berthelot, Compt. rend. **127**, 795, 1898; Ann. chim. phys. [7] **15**, 332, 1898.
885) Berthelot, Compt. rend. **133**, 659, 1901.
886) Jaubert, Compt. rend. **141**, 1233, 1906.
887) Lévy u. Pécoul, Compt. rend. **142**, 162, 1906.
888) Gautier, Compt. rend. **142**, 15, 1906.
889) Jaquelain, Ann. chim. phys. [3] **30**, 332; Journ. f. prakt. Chem. **51**, 451, 1850.
890) Marignac, Berzelius' Annal. **24**, 193, 1845; Bibl. univ. de Genève **1843**, Juni.
891) Groschuff, Ztschr. f. anorg. Chem. **47**, 331, 1905.
892) Mitscherlich, zitiert in [123]).
893) Berzelius, Lehrb. d. Chemie I (5. Aufl. 1845), S. 598.
894) Lescoeur, Compt. rend. **70**, 621, 1870.
895) Laurent, Rev. scient. **18**, Jahresber. **1856**, 296.
896) Marignac, „Die neuest. Forsch. i. d. chem. Krystallogr.", Leipzig 1857; Ann. min. [5] **9**, 1, 1856.
897) Ditte, Ann. chim. phys. [6] **21**, 145, 1890; ausführl. Referat: Jahresb. **1890**, 452.
898) Pettenkofer, Dingl. polytechn. Journ. **147**, 46, 1857.
899) Schabus, „Bestimmg. d. Krystallgestalt. in chem. Lab. erzeug. Prod.", 1855.
900) Rammelsberg, Berzelius' Annal. **20**, 65, 1841; Pogg. Ann. **46**, 159, 1841; **90**, 12, 1853.
901) Lescoeur, Bull. soc. chim. de Fr. [3] **1**, 563, 1889.
902) Leeds, Chem. News **40**, 257, 1879.
903) Thomsen, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **6**, 429, 1873; Thermochem. Unters. I, 242, 297.
904) M. Guichard, Compt. rend. **148**, 923, 1909; Bull. soc. chim. de Fr. [4] **5**, 722.
905) Croft, Chem. News **25**, 87, 1872.
906) Schlagdenhauffen, Journ. pharm. [3] **34**, 175, 1858.
907) Weinland u. Lauenstein, Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 30, 1899.
908) Connel, Berzelius' Annal. **12**, 91, 1833; N. Jahrb. d. Chem. u. Pharm. II, 492, 496, 1831; N. Edinbgh. Phil. Journ. **10**, 93, 337; **11**, 72; **13**, 284; Schweigg. Journ. **62**, 493, 1831.
909) Duflos, Berzelius' Annal. **12**, 91, 1833.
910) Bourson, Berzelius' Annal. **22**, 71, 1843.
911) Stas, „Untersuchungen" (vgl. [127])), S. 116.
912) Scott u. Arbuckle, Journ. Chem. Soc. Lond. **79**, 302, 1901.

913) Reichardt, Arch. Pharm. [3] 5, 109, 1874.
914) Flight, Ztschr. f. d. ges. Naturwiss. 23, 250, 1864.
915) Grossourdy, Berzelius' Annal. 24, 78, 1845; Journ. chim. méd. 9, 273.
916) Walz, Chem. News 26, 245, 1872.
917) Baumhauer, Berichte Dtsch. Chem. Ges. 6, 598, 1873.
918) L. Thompson, Berzelius' Annal. 17, 94, 1838; Lond. a. Edbgh. Phil. Mag. 9, 442, 1836.
919) Kämmerer, Journ. f. prakt. Chem. 79, 94, 1860.
920) Lassaigne, Berzelius' Annal. 24, 78, 1845; Journ. chim. méd. 9, 508.
921) Naquet, Bull. soc. chim. de Fr. [2] 27, 1860; Chem. News 1, 241, 1860.
922) Schiff u. Sestini, Lieb. Ann. 228, 72, 1885.
923) Herberger, Berzelius' Annal. 24, 79, 1845; Jahrb. f. prakt. Pharm. (Herberger) 6, 93.
924) Lescoeur, Compt. rend. 103, 1260, 1886.
925) Thomsen, Berichte Dtsch. Chem. Ges. 7, 71, 1874.
926) Rimbach u. Schubert, Ztschr. f. phys. Chem. 67, 197, 1909.
927) Bredig, Ztschr. f. phys. Chem. 13, 232, 1894.
928) Walden, Ztschr. f. phys. Chem. 2, 49, 1888.
929) Raoult, Ztschr. f. phys. Chem. 2, 488, 1888.
930) Magnus, Pogg. Ann. 102, 39, 1857; 104, 565, 1858.
931) Thomsen, Berichte Dtsch. Chem. Ges. 7, 112, 1874.
932) Rosenheim u. Liebknecht, Lieb. Ann. 308, 40, 1899.
933) W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. [2] 32, 300, 1885.
934) Rothmund u. Drucker, Ztschr. f. phys. Chem. 46, 849, 1903.
935) Miolati u. Mascetti, Gaz. chim. ital. 31, I, 93, 1901; Atti Accad. Lincei Roma [5] 14, I, 217, 1905.
936) Mylius, Berichte Dtsch. Chem. Ges. 36, 775, 1903.
936a) Berthelot, Compt. rend. 84, 1408; Ann. chim. phys. [5] 13, 25, 1877.
937) G. Oddo, Atti Accad. dei Lincei Roma [5] 15, II, 500, 1906.
937a) Basset, Journ. Chem. Soc. Lond. 57, 761, 1890.
938) Raoult, Ann. chim. phys. [6] 2, 99, 1884.
939) W. Ostwald, „Wissenschaftl. Grundlagen d. analyt. Chemie".
940) Tanatar, Berichte Dtsch. Chem. Ges. 32, 1013, 1899.
941) Riegler, J.-Ber. 1897, 420; Centralbl. 1898, I, 1169; Buletinul soc. de scii. 6, 37 (Jassy).
942) Ruhemann, Therap. Monatsh. 8, 158, 1894.
943) Binz, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 13, 113, 125, 1881.
944) Meerburg, Chem. Weekblad 1, 474, 1904; Ztschr. f. anorg. Chem. 45, 324, 1905.
945) Wheeler (u. Penfield), Ztschr. f. anorg. Chem. 2, 437, 1892.
946) Landolt, Berichte Dtsch. Chem. Ges. 19, 1361, 1886.
947) Roscoe, Lehrb. d. Chem. I, 421.
948) Crofts, Journ. Chem. Soc. Lond. 73, 593, 1898.
949) Eakle, Ztschr. f. Krist. 26, 558, 1896.
950) Cook, Chem. News 69, 272; Journ. Chem. Soc. Lond. 65, 802, 1894.
951) Weltzien, Lieb. Ann. 120, 349, 1861.
952) Vaubel, Chem.-Ztg. 22, 331, 1898.
953) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. 5, 469, 1899.
954) Weinland u. Barttlingk, Berichte Dtsch. Chem. Ges. 36, 1397, 1903.
955) Weinland u. Prause, Ztschr. f. anorg. Chem. 28, 45, 1901.
956) Berg, Compt. rend. 104, 1514, 1887.
957) Cameron, Chem. News 33, 253, 1876.
958) Kraut, Berichte Dtsch. Chem. Ges. 18, 3461, 1885.
961) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. 1, 237; Berichte Dtsch. Chem. Ges. 3, 360, 1870.
962) Öttinger, Ztschr. Chem. Pharm. 1864, 440.
964) Bell, Pharm. Trans. [3] 1, 624, 1871.
965) Clarke, Amer. Journ. science Sill. [3] 14, 280, 1877; Ann. d. Phys. 44, 545, 1877.
966) Th. Davis, Amer. Chem. Journ. 11, 26; Chem. News 59, 100, 1889.

967) Weinland u. Köppen, Ztschr. f. anorg. Chem. **22**, 256, 1899.
968) R. Weber, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **20**, 86, 1887; Verh. d. Ges. Dtsch. Naturforsch., Halle, **1891**, 71.
969) Blomstrand, Journ. f. prakt. Chem. **40**, 305, 1889.
969a) Blomstrand, Ztschr. f. anorg. Chem. **1**, 16, 1892.
970) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. **1861**, 893. Pogg. Ann. **115**, 584, 1862; Journ. f. prakt. Chem. **85**, 81, 1862.
971) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. **1861**, 251.
972) Rammelsberg, Pogg. Ann. **125**, 147, 1865.
973) Mitscherlich, Pogg. Ann. **11**, 162, 1827; **17**, 481, 1829.
974) Penny, Lieb. Ann. **37**, 202, 1841.
975) Weinland u. Reischle, Ztschr. f. anorg. Chem. **60**, 163, 1908.
976) Bengiesser, Berzelius' Annal. **17**, 94, 1838; Ann. Pharm. **17**, 254, 1836.
977) Péchard, Compt. rend. **128**, 1101, 1899.
978) Langlois, Ann. chim. phys. [3] **34**, 257; Lieb. Ann. **83**, 153; Journ. f. prakt. Chem. **56**, 36, 1852.
979) Thomsen, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **6**, 2, 1873; Thermochem. Unters. I, 244, 297.
980) Bassarow, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **6**, 92, 1873.
981) Blomstrand, Journ. f. prakt. Chem. [2] **34**, 433, 1886; Berichte Dtsch. Chem. Ges. **3**, 317, 1870.
982) Astruc u. Murco, Bull. soc. chim. de Fr. [3] **27**, 929, 1902.
983) Giolitti, Atti Accad. Lincei [5] **14**, I, 217, 1905.
984) Kimmins, Chem. News **55**, 91; Journ. Chem. Soc. Lond. **51**, 356, 1887.
984a) Kimmins, Chem. News **59**, 57; Journ. Chem. Soc. Lond. **55**, 148, 1889.
985) L. Meyer, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **6**, 101, 1873.
986) Rammelsberg, Journ. f. prakt. Chem. **103**, 281; **104**, 434, 1868; Berl. Akad. Ber. **1867**, 291; Berichte Dtsch. Chem. Ges. **1**, 70, 1868; Pogg. Ann. **134**, 368, 499, 1868.
987) Ritter, Gmelin-Krauts Handb., 6. Aufl., Bd. **1**, II, 304.
988) Blomstrand. Berichte Dtsch. Chem. Ges. **3**, 311, 1870.
989) Magnus u. Ammermüller, Berzelius' Annal. **14**, 113, 1835; Pogg. Ann. **28**, 514, 1833.
990) Lautsch, Journ. f. prakt. Chem. **100**, 65, 1867.
991) Graham-Otto, Lehrbuch, I. Bd., S. 480, 5. Aufl., 1878.
992) Seguira u. Cross, Journ. Chem. Soc. Lond. **33**, 405, 1878.
993) Giolitti, Gaz. chim. ital. **32**, II, 340, 1902.
994) Fairley, Rep. Brit. Ass. **1875**, II, 42.
995) Rognes u. Gerngroß, Journ. pharm. [6] **16**, 120, 1902.
996) Fernlund, Journ. f. prakt. Chem. **100**, 99, 1867.
998) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 509, 1901.
999) E. Müller u. Friedberger, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **35**, 2652, 1902.
1000) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 49, 1904.
1000a) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 753, 1904.
1001) Friedheim, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **24**, 1181, 1891.
1002) Kretzschmar, Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 793, 1904.
1003) Mixter, Amer. Journ. science Sill. [3] **35**, 263, 1888.
1004) Longi u. Bonavia, Gaz. chim. ital. **28**, I, 325, 1898.
1005) Snape, Chem. News **74**, 27, 1896.
1006) Berridge, Chem. News **72**, 175, 1895.
1007) Skrabal, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 653, 1905.
1008) Foerster, Journ. f. prakt. Chem. [2] **63**, 105, 1905.
1009) Selmons, Diss. Berlin 1887; Chem. Centralbl. **1887**, 502.
1010) Forster, Journ. of Phys. Chem. **7**, 641, 1904.
1011) Noyes, Ztschr. f. phys. Chem. **18**, 118, 1895.
1012) Seliwanow, Ztschr. f. phys. Chem. **23**, 554, 1897 (Ref.).
1013) Péan de St. Gilles, Compt. rend. **46**, 624, 1858; Ztschr. f. analyt. Chem. **1**, 222, 1862.
1014) Reinige, Ztschr. f. analyt. Chem. **9**, 39, 1870.

1015) E. u. B. Klimenko, Journ. Russ. phys. chem. Ges. **27**, 249; Ztschr. f. phys. Chem. **23**, 552, 558, 1897 (Ref.).
1016) Péchard, Compt. rend. **130**, 1705, 1900.
1017) Jörgensen, Chem.-Ztg. Rep. **1897**, 247; Overs. v. Vidensk. Selsk. Forhand. **4**, 351, 1897; Ztschr. f. anorg. Chem. **19**, 18, 1899.
1018) Ditz u. Margosches, Chem.-Ztg. **28**, 271, 1904.
1018a) Ditz u. Margosches, Chem.-Ztg. **28**, 1191, 1904.
1019) Bray, Journ. of Phys. Chem. **7**, 92, 1903; Ref.: Ztschr. f. phys. Chem. **47** 122, 1904; **48**, 373, 1904.
1020) Schlundt, Amer. Chem. Journ. **17**, 754, 1895; **18**, 23, 1896; Ref.: Ztschr. f. phys. Chem. **17**, 382; **18**, 674, 1895; **20**, 625, 1896.
1021) MacCrae, Proc. Chem. Soc. Lond. **19**, 225, 1903; Chem. News **88**, 276, 1903.
1022) Sand, Ztschr. f. phys. Chem. **50**, 466, 1904, Fußnote.
1023) Klar, Pharm. Ztg. **40**, 173, 1895.
1024) Schützenberger, Traité de chimie générale, und [810]).
1025) Burchard, Ztschr. f. phys. Chem. **2**, 796, 1888.
1026) Price, Ztschr. f. phys. Chem. **27**, 477, 1898.
1027) Dittrich u. Bollenbach, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **38**, 747, 1905.
1027a) Federlin, Ztschr. f. phys. Chem. **41**, 565, 1902.
1028) Marshall, Proc. Roy. Soc. Edinbgh. **22**, 388, 1900.
1029) Brode, Ztschr. f. phys. Chem. **37**, 257, 1901.
1030) Bancroft, Ztschr. f. phys. Chem. **10**, 387, 1892.
1031) Seubert u. Carstens, Ztschr. f. anorg. Chem. **50**, 53, 1906.
1032) Seubert u. Henke, Ztschr. f. angew. Chem. **1900**, 1147.
1033) Seubert u. Kljatschko, Diplomarb. Hannover 1902.
1034) Bray, Journ. of Phys. Chem. **9**, 587, 1905.
1035a) Roebuck, Journ. of Phys. Chem. **6**, 365, 1902.
1035b) Roebuck, Journ. of Phys. Chem. **9**, 727, 1905.
1036) Volhard, Lieb. Ann. **198**, 334, 1879.
1037) Eckstädt, Ztschr. f. anorg. Chem. **29**, 51, 1901.
1038) Wagner, Ztschr. f. anorg. Chem. **19**, 427, 1899.
1039) Brunck, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **33**, 1832, 1900; Ztschr. f. anorg. Chem. **10**, 235, 1895.
1040) Schöne, Lieb. Ann. **195**, 228, 1879.
1041) Garzarolli-Turnlackh, Monatsh. f. Chem. **22**, 955; Ber. Wien. Akad. **110**, II b, 787, 1902.
1042) Michaelis, Ausführl. Lehrb. d. anorg. Chem., 5. Aufl., 1. Abt., 253, 1878.
1043) Lash Miller, Journ. Phys. Chem. **11**, 9, 1907.
1044) de Lury, Journ. of Phys. Chem. **11**, 54, 1907.
1045) de Lury, Journ. of Phys. Chem. **11**, 47, 1907.
1046) de Lury, Journ. of Phys. Chem. **7**, 239, 1903.
1047) Benson, Journ. of Phys. Chem. **7**, 1, 356, 1903.
1048) Benson, Journ. of Phys. Chem. **8**, 116, 1904.
1049) Luther u. Rutter, Ztschr. f. anorg. Chem. **54**, 1, 1907.
1050) Landolt, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **19**, 1317, 1886; Berl. Akad. Ber. **1885**, 249; **1886**, 195.
1051) Höpke, Diss. Berl. Landw. Hochschule 1888.
1052) Landolt, Berl. Akad. Ber. **1887**, 21; Berichte Dtsch. Chem. Ges. **20**, 745, 1887.
1053) Liebreich, Berl. Akad. Ber. **1886**, 959.
1054) Liebreich, Berl. Akad. Ber. **1889**, 169.
1055) Gartenmeister, Lieb. Ann. **245**, 230, 1888.
1056) Gaultier de Claubry, Berzelius' Annal. **12**, 92, 1833; Ann. chim. **46**, 221, 1831.
1057) Baubigny, Compt. rend. **146**, 1097, 1908; Bull. soc. chim. de Fr. [4] **3**, 767.
1058) Marburg, Arch. int. de pharm. et de thérap. **7**, 369.
1059) Millon, Journ. de phys. et de chim. **6**, 171; Ann. chim. phys. [3] **13**, 29, 1845; Berzelius' Annal. **25**, 84, 1846; Compt. rend. **19**, 271, 1844.
1060) Gore, Phil. Mag. [5] **33**, 350, 1892.

1061) Marignac, Ann. min. [5] **12**, 68, 1857.
1062) Rammelsberg, Chem. Abh. **1888**, 32.
1063) J. M. Bell, Journ. of Phys. Chem. **7**, 61, 1903.
1064) La Cava, Berzelius' Annal. **26**, 274, 1847; Il Metamorfico, giorn. di fis. et pharm. II, 1.
1065) Bourcet, Compt. rend. **128**, 1120, 1899.
1066) Gortner, Journ. of Phys. Chem. **12**, 632, 1908.
1067) Rose, Traité de chim. min. analyt. quant. **1862**, 839.
1068) Rammelsberg, Pogg. Ann. **135**, 443, 1869.
1069) MacCulloch, Chem. News **57**, 45, 135, 1888.
1069a) Fleischer, Lehrb. d. Titriermethoden, S. 59, Leipzig 1867.
1070) Bolley, Dingl. polytechn. Journ. **126**, 39, 1852.
1071) Rabeourdin, Compt. rend. **31**, 784, 1850.
1072) Casaseca, Berzelius' Annal. **10**, 70, 1831; Journ. pharm. **15**, 337.
1073) Lea, Amer. Journ. science Sill. [2] **42**, 109, 1866; Chem. News **14**, 147, 1866; Ztschr. f. analyt. Chem. **6**, 116, 1867.
1074) Denigès, Journ. pharm. [5] **28**, 499, 1893.
1075) Denigès, Chem.-Ztg. **20**, 70, 1896.
1076) Kastle, Amer. Chem. Journ. **17**, 704, 1895.
1077) Chatin, Ztschr. f. analyt. Chem. **15**, 458, 1876.
1078) Grange, Compt. rend. **33**, 627, 1851; Journ. f. prakt. Chem. **55**, 167, 1852.
1079) Abegg u. Herz, Ztschr. f. anorg. Chem. **23**, 236, 1900.
1080) Benedict u. Snell, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 736, 1905.
1081) Bailey u. Cady, A Laboratory Manual of Qualit. Anal., 4. Aufl., 1901.
1082) Reichardt, Arch. Pharm. **27**, 642, 1841.
1083) Fallières, Ztschr. f. analyt. Chem. **25**, 554; Journ. pharm. chim. [5] **11**, 657, 1886.
1084) W. Ostwald, Grundlinien d. anorg. Chemie, 2. Aufl. 1904, S. 214.
1085) Golfier-Besseyre, in Schwarz, Handb. d. Titrierkunde.
1086) A. u. F. Dupré, Lieb. Ann. **94**, 365, 1855.
1087) Finkener, Rose-Finkener, Lehrb. d. analyt. Chem. **2**, 68, 1863.
1087a) Finkener, Rose-Finkener, Lehrb. d. analyt. Chem. **2**, 628, 1863.
1088) Riegler, Ztschr. f. anal. Chem. **35**, 305, 1896.
1088a) Baxter, Ztschr. f. anorg. Chem. **43**, 14, 1904; **46**, 36, 1905.
1089) Luckow, Ztschr. f. analyt. Chem. **19**, 11, 1880.
1090) Whitefield, Amer. Chem. Journ. **8**, 421, 1876.
1091) Vortmann, Monatsh. f. Chem. **15**, 280, 1894; **16**, 674, 1895; Ztschr. f. Elektrochem. **2**, 170, 1895.
1091a) Topf, Ztschr. f. analyt. Chem. **26**, 137, 277, 1887.
1092) Kraut, Ztschr. f. analyt. Chem. **4**, 167, 1865.
1093) Kippenberger, Ztschr. f. analyt. Chem. **42**, 163, 1903.
1094) Gooch u. Perkins, Ztschr. f. anorg. Chem. **63**, 318, 1909; Amer. Journ. science Sill. [4] **28**, 33, 1909.
1095) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 584, 1903.
1096) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 707, 1903.
1097) Penot, Bull. soc. indust. de Mulhouse **1852**, Nr. 118; L. L. de Koninck u. C. Meineke, Mineralanalyse II, 342, 1904.
1098) Puckner, Amer. Pharm. Ges. 25. Jahresvers. 1905.
1099) Jorissen, Ztschr. f. analyt. Chem. **19**, 353, 1880.
1100) Reichard, Chem.-Ztg. **24**, 644, 1900.
1101) Pettenkofer, Dingl. polytechn. Journ. **147**, 46, 1857.
1102) Robineau u. Rollin, Journ. pharm. chim. **26**, 485, 1863.
1103) Pieszczeck, Apotheker-Ztg. **8**, 322, 1893.
1104) Loof, Apoth.-Ztg. **8**, 335, 1893.
1105) Débourdeaux, Compt. rend. **138**, 147, 1904.
1106) H. Brunner, Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **42**, 225, 1904.
1107) Bugarszky u. Horvath, Ztschr. f. anorg. Chem. **63**, 184, 1909.
1108) Tatlock u. R. Thomson, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 187, 1905.
1109) Penny, Chem. Gaz. **1852**, 392.

1110) Brito, Chem. News **50**, 210, 1884.
1111) Schweißinger, Pharm. Ztg. **29**, 853, 1884.
1112) Johnstone, Chem. News **62**, 153, 169, 1890.
1113) Reichard, Pharm. Ztg. **53**, 58, 1908.
1114) Thilo, Chem.-Ztg. **28**, 866, 1904.
1115) Wentzki, Ztschr. f. angew. Chem. **18**, 696, 1905.
1116) Erchenbrecher u. Kubierschky, Ztschr. f. angew. Chem. **7**, 636, 1894.
1117) Carnot, Compt. rend. **126**, 187, 1898; Ann. chim. anal. appl. **3**, 73; Bull. soc. chim. de Fr. [3] **19**, 251, 1898.
1118) Pflug, zitiert in [1119]).
1119) Weiß, Ztschr. f. angew. Chem. **14**, 355, 1901.
1120) Baubigny u. Rivals, Compt. rend. **137**, 927, 1904.
1121) Hübner u. Spezia, Ztschr. f. analyt. Chem. **11**, 397, 1872.
1122) Frerichs, Ztschr. f. analyt. Chem. **11**, 400, 1872.
1123) Jannasch u. Aschoff, Ztschr. f. anorg. Chem. **1**, 44, 248, 1892.
1124) Lassaigne, Berzelius' Annal. **19**, 278, 1848; Journ. chim. méd. [2] **4**, 349.
1125) Sonstadt, Chem. News **26**, 173, 1872.
1126) Küster, Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Ärzte **1897**, 91.
1127) Richards, Chem. News **76**, 293, 1897.
1128) Jannasch, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **39**, 3656, 1907; Journ. f. prakt. Chem. [2] **78**, 28, 1908.
1129) Vortmann, Monatsh. f. Chem. **3**, 510; Berichte **15**, 1106, 1882.
1130) Dechan, Journ. Chem. Soc. Lond. **49**, 682, 1885.
1131) Friedheim u. R. J. Meyer, Ztschr. f. anorg. Chem. **1**, 407, 1892.
1132) Donath, Ztschr. f. analyt. Chem. **19**, 19, 1880.
1133) Cavazzi, Gaz. chim. ital. **13**, 454, 1883.
1134) R. Engel, Compt. rend. **118**, 1263, 1894.
1135) Roger, Journ. pharm. **37**, 410, 1860.
1136) Gröger, Ztschr. f. angew. Chem. **1890**, 363.
1137) Fessel, Ztschr. f. anorg. Chem. **23**, 66, 1900.
1138) Furry, Amer. Chem. Journ. **6**, 341, 1884.
1139) Gooch u. Browning, Amer. Chem. Journ. sc. Sill. [3] **39**, 188, 1890.
1140) Moride, Compt. rend. **35**, 789, 1852.
1141) Fresenius, Anleitg. zur quant. Analyse, 6. Aufl., I, 658.
1142) Gooch u. Mar, Amer. Journ. sc. Sill. [3] **39**, 293, 1890.
1143) Gooch u. Ensign, Amer. Journ. sc. Sill. [3] **39**, 145, 1890.
1144) Thomas, Compt. rend. **134**, 655, 1141, 1902.
1145) Berglund, Ztschr. f. analyt. Chem. **24**, 196, 1885.
1146) Weiß, Rep. f. analyt. Chem. **5**, 238, 1885.
1147) Schierholz, Monatsh. f. Chem. **10**, 1, 1892.
1148) White, Chem. News **57**, 283, 1888; **58**, 229, 1888.
1149) Bugarszky, Ztschr. f. anorg. Chem. **10**, 387, 1896.
1150) Cavazzi, Gaz. chim. ital. **13**, 174, 1883.
1151) Pisani, Ann. min. [5] **10**, 83, 1856.
1152) Kersting, Lieb. Ann. **87**, 25, 1853.
1153) Baubigny, Compt. rend. **127**, 1219; **128**, 51, 1899.
1154) W. Gibson u. Grieb, The Analyst **32**, 381, 1907.
1155) Vanino u. Hauser, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **31**, 3116, 1898; **32**, 3615, 1899.
1156) Vortmann, Vorlesungen über analyt. Chem. (unpubl.).
1157) Bougeault, Journ. pharm. chim. [6] **10**, 18, 1899.
1158) Krutwig, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **17**, 341, 1884.
1159) Rupp u. Pfenning, Arch. Pharm. **247**, 108, 1909.
1160) Field, Journ. f. prakt. Chem. **73**, 404, 1858.
1161) Huschke, Ztschr. f. analyt. Chem. **7**, 434, 1868.
1162) Siewert, Ztschr. f. analyt. Chem. **7**, 469, 1868.
1163) Lebeau, Compt. rend. **110**, 520, 1890.
1164) Specketer, Ztschr. f. Elektrochem. **4**, 539, 1898; Ztschr. f. anorg. Chem. **21**, 273, 1899.

1165) E. Müller, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **35**, 950, 1902.
1166) Salzer, Pharm. Ztg. **36**, 473, 1891.
1167) Longi u. Bonavia, Gaz. chim. ital. **28**, I, 336, 1898.
1168) Foerster u. Mewes, Journ. f. prakt. Chem. [2] **56**, 353, 1897.
1169) Nernst u. von Wartenberg, Ztschr. f. phys. Chem. **56**, 534, 1906.
1170) Potilitzin, Journ. Russ. phys. chem. Ges. **1887**, I, 358; Ref.: Berichte Dtsch. Chem. Ges. **20**, 772, 1887.
1171) Vaubel, Chem.-Ztg. **26**, 1219, 1902.
1172) Rammelsberg (u. Ullrich), Berichte Dtsch. Chem. Ges. **2**, 31, 1869.
1173) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. **1888**, 33; Journ. f. prakt. Chem. [2] **38**, 558, 1888.
1174) Wells, Amer. Chem. Journ. **26**, 278, 1901.
1175) Struve, Ztschr. f. analyt. Chem. **8**, 230, 1869.
1176) Danneel, Ztschr. f. Elektrochem. **4**, 154, 1897.
1177) Kreider, Phys. Ztschr. **6**, 582; Amer. Journ. science Sill. [4] **20**, 1, 1905.
1178) Deering, Chem. News **40**, 87, 1879.
1179) Cailletet u. Colardeau, Compt. rend. **108**, 1280, 1889.
1180) Büchner, Ztschr. f. phys. Chem. **54**, 665, 1906.
1181) Cross u. Higgin, Journ. Chem. Soc. Lond. **35**, 249, 1879.
1182) N. Lewin, Diss. Berlin 1898.
1183) Smedley, Chem. News **86**, 188, 1902.
1184) Ackroyd, Chem. News **86**, 187, 1902.
1185) Smithells, Phil. Mag. [5] **37**, 245, 1884.
1186) Sakurai, Journ. Chem. Soc. Lond. **61**, 989, 1892.
1187) Schaer, Pharm. Vierteljahrsschr. **21**, 528, 1872.
1188) Fordos u. Gélis, Ann. chim. phys. [3] **6**, 484, 1842.
1189) H. Schwartz, „Prakt. Anleitg. zu Maßanalysen" u. „Nachträge", Braunschweig 1850 u. 1853.
1190) Dafert, Monatsh. f. Chem. **29**, 235, 1908.
1191) v. Wogau, Ber. d. Dtsch. phys. Ges. **6**, 542, 1908.
1192) Rengade, Compt. rend. **144**, 753, 1907.
1193) S. Curie, Compt. rend. **147**, 379, 1908.
1194) Meißner, Untersuch. über Sauerstoff (Hannover 1863), S. 78.
1195) Manchot, Lieb. Ann. **325**, 106, 1902.
1196) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **75**, 109, 1858.
1197) Warynski u. Mdivani, Monit. scientif. [4] **22**, II, 527, 1908.
1198) Guichard, Compt. rend. **145**, 807, 1907.
1199) Weltzien, Lieb. Ann. **136**, 138, 1865.
1200) Neilson u. Terry, Amer. Journ. Physiol. **22**, 43, 1908.
1201) Beetz, Pogg. Ann. **92**, 542, 1854.
1202) v. Haßlinger, Monatsh. f. Chem. **28**, 173, 1907.
1203) Osaka, Ztschr. f. phys. Chem. **38**, 743, 1900.
1204) Jul. Meyer, Ztschr. f. anorg. Chem. **30**, 113, 1902.
1205) A. Ladenburg u. Quasig, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1184, 1901.
1206) Treadwell u. Anneler, Ztschr. f. anorg. Chem. **48**, 86, 1905.
1207) Engler u. Wild, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **29**, 1929, 1896.
1208) Foote, Amer. Chem. Journ. **29**, 203, 1903.
1209) Foote u. Chalker, Amer. Chem. Journ. **39**, 561, 1908.
1210) Szilard, Compt. rend. **145**, 433, 1907.
1211) Ditz, Chem.-Ztg. **29**, 705, 1905.
1212) Forster u. Schaeppi, Journ. Chem. Soc. Lond. **101**, 382, 1912.
1213) H. Traube, N. Jahrb. d. Mineral., Geol. u. Paläontol. Beilg. Bd. **8**, 515.
1214) Wülfing, D. R. P. 196605, 1907.
1215) Neilson u. Terry, Am. Journ. Physiol. **22**, 43, 1908.
1216) Trucco, Prüfungsarbeit Univ. Santiago, 1906. Chem.-Ztg. **31**, Rep. 574, 1907.
1217) Bougault, Ann. chim. phys. [8] **15**, 296, 1908.
1218) Morgan u. Mac Whorter, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1589, 1907.
1219) Browne u. Shetterly, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 53, 1908.
1220) Gibson u. Grieb, Analyst **32**, 381, 1907.

1221) A. P. Laurie, Phil. Mag. [5] **15**, 42, 1882.
1222) Lepsius, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **23**, 1642, 1890.
1223) Perkin, Journ. Chem. Soc. Lond. **55**, 680, 1889.
1224) Kajander, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **13**, 2387, 1880.
1225) Spring u. van Aubel, Ann. chim. phys. [6] **11**, 505, 1887.
1226) Döring, Journ. f. prakt. Chem. [2] **73**, 393, 1906.
1227) Spring, Bull. Acad. Belg. [3] **13**, 173; **14**, 725, 1887.
1228) Haslam, Chem. News **53**, 87, 1886.
1229) Hittorf, Ztschr. f. phys. Chem. **30**, 481, 1899.
1230) Zulkowski, Journ. f. prakt. Chem. **103**, 362, 1868.
1231) Crismer, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **17**, 642, 1884.
1232) Ackroyd, Chem. News **88**, 217, 1903.
1233) Walden, Ztschr. f. phys. Chem. **55**, 713, 1906.
1234) Sprung, Arch. phys. nat. [2] **53**, 112, 1875.
1235) Ditz u. Knöpfelmacher, Ztschr. f. angew. Chem. **12**, 1195, 1899.
1236) Ditz u. Knöpfelmacher, Ztschr. f. angew. Chem. **18**, 1516, 1905.
1237) Kolb u. Davidson, Ztschr. f. angew. Chem. **17**, 1884, 1904.
1238) Böttger, Jacobsens chem.-techn. Repert. **1**, 121, 1868.
1239) A. W. Hofmann, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **3**, 660, 1870.
1240) L. W. Winkler, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1408, 1901.
1241) Boullay, Ann. chim. phys. **34**, 337, 1827; Schweigg. Journ. **50**, 1827.
1242) Bunsen, Lieb. Ann. **138**, 265, 1866.
1243) Davy, Journ. phys. **77**, 456; Gilb. Ann. **48**, 32, 1814.
1244) H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. [2] **21**, 407, 1880.
1245) Merz u. Weith, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **13**, 718, 1880.
1246) Jouniaux, Compt. rend. **136**, 1003, 1903.
1247) A. Vogel, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **17**, 309, 1884.
1248) Schönbein, Pogg. Ann. **78**, 513, 1849.
1249) Babo u. Claus, Lieb. Ann., Suppl. II, 297, 1862/63.
1250) Andrews u. Tait, Pogg. Ann. **112**, 263, 1861.
1251) Küster, Ztschr. f. anorg. Chem. **11**, 165, 1896.
1252) Doveri u. Steffanelli, Il Nuovo Cimento **6**, 289, 1857.
1253) Ubaldini, Il Nuovo Cimento **9**, 186, 1859.
1254) A. Leeds, Chem. News **40**, 61, 1879.
1255) Casolari, Gaz. chim. ital. **37**, II, 609, 1907.
1256) N. u. W. Beketoff, Bull. Acad. St. Pétersbg. [5] **18**, 183, 1903; Ztschr. f. anorg. Chem. **40**, 355, 1904.
1257) Hantzsch, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **33**, 522, 1900.
1258) Connstock u. Kleeberg, Amer. Chem. Journ. **12**, 493, 1890.
1259) Eschbaum, Chem.-Ztg. **12**, 64, 1897.
1260) Schaum, Habilitationsschr. Marburg 1897.
1261) Geuther, Lieb. Ann. **123**, 123, 1862.
1262) Simpson, Lieb. Ann. **125**, 101, 1863; **127**, 372, 1863.
1263) Donny u. Mareska, Compt. rend. **20**, 817; Lieb. Ann. **56**, 160, 1845.
1264) Ruff, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1749, 1901.
1265) Krutwig, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **14**, 304, 1881.
1266) Gladstone, Journ. Chem. Soc. Lond. **4**, 34; Lieb. Ann. **78**, 234, 1851.
1267) v. Ilosvay, Ung. Naturwiss. Verein, Sitzg. v. 28. V. 1907; Chem.-Ztg. **31**, 609, 1907.
1268) Schützenberger, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **2**, 218, 1869.
1269) Lamb, Amer. Chem. Journ. **27**, 134, 1901.
1270) Schlötter, Ztschr. f. anorg. Chem. **45**, 270, 1905.
1271) Colin, Gilb. Ann. **48**, 280, 1814.
1272) Watson, Chem. News **58**, 297, 1888.
1273) Lemoine, Compt. rend. **144**, 357, 1907.
1274) Foerster u. Gyr, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 215, 1903.
1275) Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. des Pays-Bas **11**, 18, 1892.
1276) Stock, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **33**, 548, 1900; Compt. rend. **130**, 175, 1900.

1277) Moody, Amer. Journ. science Sill. [4] **22**, 176, 1906.
1278) Vitali, Boll. Chim. Farm. **40**, 791, 1901.
1279) Sand u. Eisenlohr, Ztschr. f. anorg. Chem. **52**, 87, 1907.
1280) Sand u. Kaestle, Ztschr. f. anorg. Chem. **52**, 101, 1907.
1281) Vitali, Boll. chim. pharm. **38**, 201, 1899.
1282) Rimini, Gaz. chim. ital. **29**, I, 265, 1899.
1283) Rimini, Atti Accad. Lincei Roma [5] **15**, II, 320, 1906.
1284) Loew u. Aso, Bull. of the College of Agric. Tokyo **7**, 1, 1906.
1285) Hoehnel, Arch. Pharm. **232**, 222, 1894.
1286) Papasogli, Gaz. chim. ital. **11**, 277, 1881.
1287) Bartoli u. Papasogli, Gaz. chim. ital. **13**, 37, 1883.
1288) Kassner, Arch. Pharm. **236**, 165, 1898.
1289) W. Ostwald, Grundlinien der anorg. Chem., 2. Aufl. 1904, S. 246.
1290) Pellagri, La Scienza appl. **1**, II, 1876.
1291) E. H. Riesenfeld u. Reinhold, Ztschr. f. phys. Chem. **66**, 672, 1909.
1292) Zenghelis, Ztschr. f. phys. Chem. **72**, 425, 1910.
1293) Zenghelis, Ztschr. f. phys. Chem. **65**, 341, 1909.
1294) Tollens, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **42**, 2013, 1909.
1295) Landolt, Abh. d. Bunsenges. Nr. **1**, Halle a. S.
1296) Philipp, Pogg. Ann. **137**, 319; Berichte Dtsch. Chem. Ges. **2**, 149, 1869.
1297) Walden, Ztschr. f. phys. Chem. **70**, 569, 1910.
1298) O. C. Schaefer u. Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **13**, 669, 1909.
1299) Selmons, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **21**, 230, 1888.
1300) E. Abel, Monatsh. f. Chem. **28**, 1239, 1907.
1302) E. Abel, Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 598, 1908.
1303) Bredig u. Walton, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 114, 1903; Ztschr. f. phys. Chem. **47**, 185, 1904.
1304) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. [4] **79**, 65, 1860.
1305) M. Traube, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1062, 1884.
1306) Harcourt u. W. Esson, Phil. Trans. **157**, 117, 1867.
1307) Noyes u. Scott, Ztschr. f. phys. Chem. **18**, 118, 1895; **19**, 692, 1896.
1308) Magnanini, Gaz. chim. ital. **21**, 476, 1891.
1309) Struve, Ztschr. f. analyt. Chem. **8**, 317, 1873.
1310) Loew, Ztschr. f. Chem. **6**, 609, 1870.
1311) Houzeau, Compt. rend. **66**, 45, 1330, 1868.
1312) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **83**, 101, 1861; **86**, 85, 1862.
1313) Schmidt, „Hämatologische Studien" 1865, S. 62, 90.
1314) Berthelot, Compt. rend. **90**, 333, 1880.
1315) Brode, Chem.-Ztg. **25**, 1116, 1901; Ztschr. f. phys. Chem. **49**, 208, 1904.
1316) E. Abel, Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 630, 1908.
1317) Amann, Kolloid-Ztschr. **6**, 235, 1910; Schweiz. Wochenschr. Chem. u. Pharm. **48**, 275, 1910.
1318) S. Wolff u. de Stöcklin, Compt. rend. **146**, 1415, 1908.
1319) Foerster u. Yamasaki, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 321, 1910.
1320) Klüpfel, Ann. Phys. [4] **16**, 574, 1905.
1321) Gubkin, Wied. Ann. **32**, 114, 1887.
1322) Le Blanc u. Kerschbaum, Ztschr. f. phys. Chem. **72**, 468, 1910.
1323) Beckmann, Lieb. Ann. **367**, 271, 1909.
1324) Brunner, Ztschr. f. phys. Chem. **51**, 99, 1905.
1325) van Name u. Edgar, Ztschr. f. phys. Chem. **73**, 97, 1910.
1326) Dehn, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 505, 1909.
1327) Nernst u. Mitarb., Sitzgsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. **1910**, I, 247.
1328) Olivari, Atti Accad. Lincei Roma [5] **18**, II, 384; [5] **19**, I, 488, 1910.
1329) Starck u. Bodenstein, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 961, 1910.
1330) Bodenstein u. Katayama, Ztschr. f. Elektrochem. **15**, 247, 1909; Ztschr. f. phys. Chem. **69**, 26, 1909.
1331) Nernst, Lehrb. d. theoret. Chem., 6. Aufl., S. 708.
1332) Abderhalden, Lehrb. d. physiol. Chem., S. 647, Berlin, Wien 1906.
1333) Abegg, Auerbach, Luther, Messungen elektromotorischer Kräfte gal-

vanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten, S. 194, Halle 1911; Fr. Auerbach, Ztschr. f. Elektroch. **18**, 13, 1912.
1334) Estreicher u. Schnerr, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1910**, A, 345.
1335) Nernst, Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 265, 1911; vgl. Sitzgsber. Berl. Akad. d. Wiss. **1911**, I, 65.
1336) Nernst, Sitzgsber. Berl. Akad. d. Wiss. **1911**, I, 306.
1337) F. A. Lindemann, Physikal. Ztschr. **11**, 609, 1910.
1338) Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. **2**, 457, 1911.
1339) Harrison, Kolloid-Ztschr. **9**, 5, 1911.
1340) Bütschli, Unters. über Strukturen (Leipzig 1898), S. 285 ff.
1341) C. u. W. Nägeli, zitiert in [1340]).
1342) Fedotiew, Ztschr. f. anorg. Chem. **69**, 22, 1911.
1343) Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 932, 1910.
1344) W. Wien, Ann. d. Phys. [4] **33**, 871, 1910; Physikal. Ztschr. **11**, 377, 1910.
1345) Owen u. Pealing, Phil. Mag. [6] **21**, 465, 1911.
1346) H. Julius u. van der Plaats, k. Akad. van Wetensch. Amst. Wisk. en Nat. Afd. **19**, 1275, 1911.
1347) Wood, Phil. Mag. [6] **21**, 261; Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **13**, 72, 1911; Physikal. Ztschr. **11**, 1195, 1910.
1348) Franck u. Wood, Phil. Mag. [6] **21**, 309; Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **13**, 78, 1911.
1349) Wood u. Franck, Phil. Mag. [6] **21**, 265; Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **13**, 84, 1911; Physikal. Ztschr. **12**, 81, 1911.
1350) J. Stark, Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 516, 1911.
1351) J. Koenigsberger u. Kupferer, Physikal. Ztschr. **11**, 568, 1910.
1352) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. [4] **35**, 401, 1911.
1353) G. Reboul, Compt. rend. **152**, 1660, 1911.
1354) P. Curie, Ann. chim. phys. [7] **5**, 289, 1895.
1355) E. Becquerel, Ann. chim. phys. [5] **12**, 34, 1887.
1356) Kotaro Honda, Ann. d. Phys. [4] **32**, 1027, 1910.
1357) P. Pascal, Compt. rend. **152**, 862, 1911.
1358) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London A, **85**, 219, 1911.
1362) E. Beckmann u. P. Waentig, Ztschr. f. anorg. Chem. **67**, 17, 1910.
1363) M. H. Dawson, Journ. Chem. Soc. London **97**, 1041, 1910.
1364) M. H. Dawson, Journ. Chem. Soc. London **97**, 1896, 1910.
1365) J. H. Hildebrandt, Ztschr. f. physik. Chem. **74**, 679, 1910.
1366) Prideaux, Journ. Chem. Soc. London **97**, 2032, 1910.
1367) W. Herz u. A. Kurzer, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 869, 1910.
1368) F. Olivari, Atti Accad. Lincei Roma [5] **20** I, 470, 1910.
1369) E. Bröking, Ztschr. f. exper. Therap. u. Pathol. **8**, 125, 1910.
1370) W. Nernst, Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 817, 1911.
1371) G. P. Baxter, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1591, 1910; Ztschr. f. anorg. Chem. **70**, 34, 1911.
1372) D. Mac Intosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1330, 1910.
1373) Ch. L. Parsons u. H. P. Corliss, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1367, 1910.
1374) W. C. Bray u. Mac Kay, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1207, 1910.
1375) W. C. Bray u. Mac Kay, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1193, 1910.
1377) Wells u. Wheeler, Amer. Journ. Science Sill. [3] **43**, 475, 1892.
1378) W. Herz u. A. Bulla, Ztschr. f. anorg. Chem. **71**, 254, 1911.
1379) W. C. Bray u. Mac Kay, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 914, 1910.
1380) P. Walden u. M. Centnerszwer, Ztschr. f. anorg. Chem. **30**, 180, 1901.
1381) V. Henri, Compt. rend. **153**, 265, 1911.
1382) W. C. Bray u. E. L. Connolly, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1485, 1911.
1383) A. Skrabal, Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 665, 1911; Monatsh. f. Chem. **32**, 167, 185, 1911.
1384) H. Lachs u. L. Michaelis, Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 4, 1911.
1385) L. S. Bagster, Journ. Chem. Soc. Lond. **99**, 1218, 1911.
1386) B. D. Steele u. L. S. Bagster, Journ. Chem. Soc. Lond. **97**, 2607, 1911.
1387) J. Traube, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **17**, 1064, 1884.

1388) J. Neustadt, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 866, 1910.
1389) Schwers, Ztschr. f. physik. Chem. **75**, 621, 1910.
1390) O. Ruff u. L. Hecht, Ztschr. f. physik. Chem. **76**, 21, 1911.
1391) Zd. H. Skraup u. Mitarb., Monatsh. f. Chem. **31**, 1067, 1910.
1392) R. Lorenz, Ztschr. f. physik. Chem. **73**, 252, 1910.
1393) W. E. St. Turner, Journ. Chem. Soc. Lond. **99**, 871, 1910.
1394) A. Skrabal, Monatsh. f. Chem. **32**, 815, 1911; Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 665, 1911.
1395) G. Bredig, Biochem. Ztschr. **6**, 283, 1907.
1396) Clancy, Amer. Pat. 955318, 971251, 971252 (1910); D. R. P. 233194 (1910); Chem.-Ztg. **35**, 441, 1911.
1397) P. Walden, Ztschr. anorg. Chem. **68**, 307, 1910.
1398) M. Raffo u. A. Pieroni, Kolloid-Ztschr. **7**, 158, 1910.
1399) J. Wolff u. E. de Stoecklin, Compt. rend. **151**, 483, 1910.
1400) R. J. Meyer, Ztschr. anorg. Chem. **71**, 65, 1911.
1401) V. Auger, Compt. rend. **152**, 712, 1911.
1402) P. Batey, The Analyst **36**, 132, 1911.
1403) G. Stead, Proc. Roy. Soc. Lond. A. **85**, 393, 1911.
1404) R. Bernier u. G. Péron, Journ. Pharm. Chim. (7) **3**, 242, 1911.
1405) V. Auger u. M. Gabillon, Compt. rend. **152**, 441, 1911.
1406) A. Rosenheim u. J. Pinsker, Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 694, 1911; Ztschr. f. anorg. Chem. **70**, 73, 1911.
1407) P. Clausmann, Bull. soc. chim. Fr. (4) **9**, 188, 1911.
1408) H. Emde, Chem.-Ztg. **35**, 450, 1911.
1409) Oechsner de Coninck u. Raynaud, Bull. soc. chim. Fr. (4) **9**, 586, 1911.
1410) A. Skrabal, Sitzungsber. d. Wien. Akademie **120**, Abt. 2b, Dez. 1911; Monatshefte f. Chem. **33**, 99, 1912.
1411) Demassieux, Bull. soc. de minéral. **32**, 387, 1910.
1412) Smits, Ztschr. f. phys. Chem. **78**, 710, 1912.
1413) Kanolt, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1402, 1907.
1414) E. Abel, Nernst-Festschrift, Halle 1912, S. 1.
1415) H. Ley u. K. v. Engelhardt, Ztschr. f. anorg. Chem. **72**, 55, 1911.
1416) A. W. Stewart u. R. Wright, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2819, 1911.
1417) Crymble, Stewart u. R. Wright, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1184, 1910.
1418) Ley u. v. Engelhardt, Ztschr. f. phys. Chem. **74**, 1, 1910.
1419) H. Kappeler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 3496, 1911.
1420) E. Cornec, Compt. rend. **153**, 341, 1911.
1421) N. de Kolossovsky, Bull. soc. chim. Belg. **25**, 234, 1911.
1422) C. F. Hale u. H. W. Redfield, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1353, 1911.
1423) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 889, 1911, Fußnote.
1424) R. G. van Name u. R. S. Bosworth, Amer. Journ. science Sill. [4] **32**, 207, 1911; Ztschr. f. anorg. Chem. **74**, 1, 1912.
1425) M. Raffo u. J. Mancini, Kolloid-Ztschr. **9**, 58, 1911.
1426) F. Becker, Ztschr. f. phys. Chem. **78**, 39, 1911.
1427) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **22**, 469, 1911.
1428) S. C. Lind, Le Radium **8**, 289, 1911; Monatsh. f. Chem. **33**, 295, 1912.
1429) A. Kailan, Monatsh. f. Chem. **33**, 71, 1912.
1430) Heydweiller, Ann. Phys. (4) **37**, 739, 1912.
1431) Lévy, Journ. Soc. Chem. Ind. **30**, 1437, 1912.
1432) R. Bernier u. G. Péron, Journ. Pharm. Chim. (7) **4**, 151, 1911.
1433) Dawson u. Leslie, Journ. Chem. Soc. **99**, 1601, 1911.
1434) A. Heurung, Ann. Phys. (4) **36**, 153, 1911.
1435) Stritar, Ztschr. f. analyt. Chem. **42**, 585, 1903.
1436) Ch. G. Barkla, Phil. Mag. (6) **22**, 396, 1911.
1438) W. Lenz u. Richter, Ztschr. f. analyt. Chem. **50**, 537, 1911.
1439) v. Dungern u. Hirschfeld, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Ther. **11**, 557, 1911.
1440) V. Auger, Compt. rend. **153**, 1005, 1911.
1442) E. C. Franklin, Journ. of Phys. Chem. **15**, 675, 1912.

1443) M. Guichard, Compt. rend. **153**, 1226, 1911.
1444) W. A. R. Wilks, Journ. Chem. Soc. **101**, 366, 1912.
1445) Th. S. Patterson u. W. Forsyth, Journ. Chem. Soc. **101**, 40, 1912.
1446) Ch. L. Parsons u. F. Whittemore, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1933, 1911.
1447) Strutt u. Fowler, Proc. Roy. Soc. Lond. A **86**, 105, 1911.
1448) V. Auger, Bull. soc. chim. Fr. (4) **11**, 242, 1912; Compt. rend. **154**, 1699, 1806, 1912.
1449) v. Ohlendorff, Diss. Berlin 1881.
1450) U. Fischer, Ztschr. f. Elektrochem. **18**, 285, 1912; Ztschr. anorg. Chem. **78**, 41, 1912.
1451) W. Nernst, Ann. Phys. (4) **36**, 395, 1911.
1452) Ch. Füchtbauer, Physik. Ztschr. **12**, 722, 1911.
1453) L. Corridi, Arch. d. Farm. sperim. **12**, 265, 1911.
1454) Estrup u. Andersen, Kolloid-Ztschr. **10**, 161, 1912.
1455) U. Pomilio, Chem.-Ztg. **1912**, 437.
1456) J. M. Bell u. M. L. Buckley, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 10, 1912.
1457) F. M. Jaeger u. H. T. Doornbosch, Konik. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **20**, 516, 1912; Ztschr. f. anorg. Chem. **75**, 261, 1912.
1458) F. M. Jaeger u. J. B. Menke, Konik. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **20**, 695, 1912; Ztschr. f. anorg. Chem. **75**, 241, 1912.
1459) J. Plotnikow, Ztschr. f. physik. Chem. **75**, 397, 1911.
1460) J. Plotnikow, Ztschr. f. physik. Chem. **78**, 573, 1912.
1461) J. Plotnikow, Ztschr. f. physik. Chem. **79**, 357, 1912.
1462) A. Burgstaller, Chem.-Ztg. **1912**, 589.
1463) L. Bruner u. E. Bekier, Ztschr. f. Elektrochem. **18**, 369, 1912.
1464) M. Guichard, Bull. soc. chim. Fr. (4) **11**, 431, 1912.
1465) E. Beckmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **74**, 297, 1912.
1466) R. W. Wood, Ann. d. Phys. (4) **37**, 594, 1912.
1467) A. Heurung, Ann. d. Phys. (4) **37**, 1046, 1912.
1468) E. Quercigh, Atti Ist. Veneto di Sci. **70**, II, 667, 1912.
1469) W. Lash Miller, Ztschr. f. Elektrochem. **18**, 453, 1912; Ber. d. Kongr. d. American Electrochem. Soc. Boston 1912.
1470) Th. Budde, Veröff. a. d. Gebiete d. Milit.-Sanit.-Wesens 1912, H. 52; Chem. Zentralbl. **1912**, I, 1856.
1471) L. Kovach, Ztschr. f. physik. Chem. **80**, 107, 1912.
1472) J. Amann, Kolloidchem. Beihefte **3**, 337, 1912.
1473) J. Traube, Kolloidchem. Beihefte **3**, 237, 1912.
1474) Bagster u. Steele, Chem. News **105**, 157, 1912.
1475) E. Abel, Ztschr. f. anorg. Chem. **74**, 395, 1912.
1476) K. Spiro, Habilitationsschr. Straßburg 1897, S. 57, 58, 63, 64.
1477) N. Pappadà, Gaz. chim. ital. **42**, I, 305, 1912.
1478) M. Nicloux, Compt. rend. **154**, 1166, 1912.
1479) H. Bouge, Bull. d. Sciences Pharmacol. **19**, 72, 1912.
1480) A. Skrabal u. F. Buchta, Vorläufige, private Mitteilung.
1481) Strachan, Private Mitteilung von Washburn an Skrabal.
1482) Raffo u. Rossi, Kolloid-Ztschr. **10**, 278, 1912.
1483) Pickering, Chem. News **40**, 261, 1880.
1484) Dobbin, Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 218, 1901.
1485) E. Müller u. O. Diefenthäler, Ztschr. f. anorg. Chem. **67**, 418, 1910.
1486) E. Péchard, Compt. rend. **128**, 1453, 1899.
1487) Berg, Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 1877, 1902.
1488) Raschig, Ztschr. f. angew. Chem. **1904**, I, S. 580.
1489) Lenssen, Lieb. Ann. **91**, 240, 1854.
1490) Ley u. Dichgans, Pharm. Ztg. **1903**, 689.
1491) Beckurts, Maßanalyse, Braunschweig 1910, S. 285.
1492) E. Brunner, Ztschr. f. physik. Chem. **47**, 56, 1904.
1492a) Nernst, Ztschr. f. physik. Chem. **47**, 52, 1904.
1493) E. Beckmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **77**, 200, 1912.
1494) W. Herz, Nernst-Festschrift, S. 190, Halle a. S. 1912.

1495) Heydweiller, Chem.-Ztg. **36**, 1095, 1912.
1496) E. Beckmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **77**, 277, 1912.
1497) E. H. Archibald u. W. A. Patrick, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 369, 1912.
1498) L. Rolla, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**, II, 279, 1912.
1499) N. Bjerrum, Ztschr. f. physik. Chem. **81**, 281, 1912.
1500) Cl. Smith, Proc. Roy. Soc. London A **87**, 366, 1912.
1501) F. M. Jaeger u. J. B. Menke, Ztschr. f. anorg. Chem. **77**, 320, 1912.
1502) J. B. Menke, Ztschr. f. anorg. Chem. **77**, 282, 1912.
1503) Ch. Baskerville u. W. J. Crozier, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1332, 1912.
1504) G. N. Lewis u. M. Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1128, 1912.
1505) L. Rolla u. A. Repetto, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**, II, 463, 1912.
1506) H. Danneel, Ztschr. f. physik. Chem. **33**, 415, 1900.
1507) A. Thiel, Sitzgsber. d. Ges. z. Förderung d. Naturwissenschaften, Marburg **1912**, Nr. 2, S. 11; Chem. Zentralbl. **1912**, II, 2017.
1508) Chr. Winter, Ztschr. f. wissenschaftl. Photographie **11**, 92, 1912.
1509) C. J. Thatcher, Ztschr. f. physik. Chem. **47**, 641, 1904.
1510) E. W. Washburn, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 31, 1908.
1511) E. Mohr, Chem.-Ztg. **36**, 954, 1912.
1512) H. Heymann, Ztschr. f. physik. Chem. **81**, 204, 1912.

Abgeschlossen im Dezember 1912.

E. Abel. F. Halla.

Kolloidchemie des Jods.

Jodlösungen.

Die Herstellung von Jodhydrosolen gelang Harrison[1]) gelegentlich bei Zusatz minimaler Mengen HJ zu verdünnter Jodsäurelösung und ferner bei Zusatz von Alkohol zu wässerigen Glyzerinlösungen. Das Sol besitzt anfänglich blaue Farbe, die aber infolge großer Instabilität sofort in die graue des grob dispersen Jods übergeht. Bei geringen Jodkonzentrationen kann dann das Grau sehr hell und kaum erkennbar sein, ein Fall, der vielleicht in den farblosen Jodsolen in konzentrierter Schwefelsäure und in Propylamin (Amann[2])) vorliegt.

Die Farbe der eigentlichen Lösungen des Jods ist bekanntlich abhängig von der Natur des Lösungsmittels. Diese Verschiedenheit der Farbe, welche von rein violett bis zu braun in mehreren Zwischenstufen sich bewegt, hat schon eine ganze Reihe von Forschern zu Untersuchungen über die Natur der Jodlösungen angeregt, die oben (S. 378ff.) ausführlich geschildert sind. Hier sei nur an das Ergebnis erinnert, daß das Jod imstande ist, Additionsverbindungen mit dem Lösungsmittel zu bilden, und zwar um so ausgeprägter, je stärker die Farbe der Lösung sich dem reinen Braun nähert. In neuester Zeit hat nun Amann[2]) die Lösungen von Jod in sehr verschiedenen Lösungsmitteln ultramikroskopisch untersucht. Er teilt die Lösungen zunächst nach ihrer Farbe in 1. violette bis rotviolette, 2. braunviolette, 3. lachsrote, 4. gelbe, 5. braune, gelbbraune und rotbraune und 6. farblose Lösungen ein. Diese zerfallen fast sämtlich wieder in solche Lösungen, die keine Mizellen (hier im Sinne von Teilchen, Submikronen gebraucht) im Ultramikroskop erkennen lassen und auch nicht durch Belichtung bilden, solche, die lichtempfindlich sind und eine Photophase bilden, die gewöhnlich sofort oder bald von den Wänden der Beobachtungskuvette adsorbiert wird, solche, deren Photophase Phototropismus zeigt, d. h. während der Belichtung sich verändert und die Farbe wechselt, und endlich solche, die von vornherein Mizellen enthalten. Von den violetten Lösungen enthält nur die in Petroläther von vornherein zahlreiche Mizellen, die bei der Belichtung sich vermehren und vom Glase adsorbiert werden. Chlorallösung enthält und bildet keine Mizellen. Die Lösungen in CCl_4, CS_2 und $CHCl_3$ bilden eine Photophase, die bei CCl_4 sofort, bei CS_2 und $CHCl_3$ schnell vom Glase adsorbiert wird. PCl_3, Benzol, Toluol, Xylol und Paraffinöl bilden eine phototrope Photophase, die meist in Form von braunen Tröpfchen am Glase auftritt. Die braunviolette Jodlösung in $POCl_3$ enthält wenig Mizellen, die aber bei Belichtung sich stark vermehren, in raffiniertem Petroleum sind schon direkt nach dem Auflösen des Jods zahlreiche Mizellen zu sehen. Die lachsrote Chloralhydratlösung gibt bald eine sichtbare Kristallabscheidung einer Jodadditionsverbindung, es sind aber auch zweifellos Jodmizellen vorhanden, die schnell sich am Glase festsetzen. Wäs-

serige und Anilin- und Dimethylanilinlösungen (gelb bis dunkelgelb) enthalten nicht viel Mizellen und sind nicht lichtempfindlich. Ebenso verhalten sich die braunen Jodlösungen in JCl_3, Phenol, Essigäther, Propylalkohol, Eisessig und Chloralalkoholat. Stark lichtempfindlich ist die Lösung in H_2O_2; hier wird aber Jod schließlich unter Entfärbung der Lösung zu Jodsäure oxydiert, außerdem wird H_2O_2 katalytisch zersetzt. Sehr zahlreiche Mizellen, ohne lichtempfindlich zu sein, enthalten die braunen Lösungen in KJ, Alkohol, Glyzerin, Pyridin, Nitrobenzol, Aldehyd, Methylalkohol, Aceton, Essigsäureamylester, Pfefferminzöl. In Amylalkohol tritt eine sehr fein verteilte Photophase auf, die bei langem Verweilen im Dunkeln verschwindet und bei abermaligem Belichten nicht wieder erscheint. In Terpen(?) tritt eine Photophase auf, die bei Belichtung unter Entfärbung der Lösung verschwindet. Die braune Jodlösung in Terpentinöl entfärbt sich im Licht ohne vorherige Bildung einer Photophase, sie enthält von vornherein Mizellen, die dann verschwinden. Die farblosen Lösungen in Propylamin und Schwefelsäure enthalten ebenfalls von vornherein Mizellen. Allerdings muß hervorgehoben werden, daß eine Reihe von Lösungsmitteln, wie dies z. B. beim H_2O_2 der Fall ist, mit dem Jod chemische Reaktionen eingeht; diese müßten eigentlich aus der Reihe ausgeschieden werden, doch ist hier wohl der Zustand in den ersten Augenblicken immerhin als Jodlösung zu bezeichnen. Das Vorhandensein einer dispersen Jodphase beeinflußt die physikalischen Eigenschaften der Lösung natürlich bedeutend. Die Bildung der dispersen Jodphase kann zurückgeführt werden einmal auf die Gegenwart großer Jodmolekularkomplexe oder in anderen Fällen auf Additionsverbindungen des Jods mit dem Lösungsmittel. Für den zweiten Fall bildet die Jodlösung in Jodkalium ein besonders charakteristisches Beispiel. Licht- und Temperaturwirkung stehen zueinander im Gegensatz. Amann konnte daher das Gesetz aufstellen, daß jeder Lichtstärke eine bestimmte Temperatur entspricht, oberhalb welcher die Photophase nicht auftritt oder verschwindet, wenn sie sich vorher gebildet hatte. Die gleiche antagonistische Wirkung von Licht und Temperatursteigerung äußert sich auch bezüglich der Färbung der Lösungen. Belichtung verschiebt die Farbe nach der Seite der längeren Wellenlängen, Erwärmung im umgekehrten Sinne. Beide Wirkungen sind umkehrbar, namentlich konnte Amann nachweisen, daß die Lösungen des Jods in Benzol und dessen Homologen durch Lichtwirkung umkehrbare Veränderungen erleiden, während die Lösung in Amylalkohol, wie schon oben erwähnt wurde, eine Pseudoreversibilität besitzt, da die nach vorheriger Belichtung aufgetretene und im Dunkeln wieder verschwundene Photophase bei abermaliger Belichtung nicht wieder erscheint. Farbenänderungen durch Temperaturverschiebung sind ja schon länger bekannt; so hat namentlich Waentig gefunden, daß bei -90^0 die violette Paraffinjodlösung braun wird und beim Wiedererwärmen ihre ursprüngliche Farbe wieder erhält. Ferner hat auch die Konzentration der Lösung einen großen Einfluß auf den Zustand des gelösten Jods, namentlich dort, wo die Neigung zur Bildung der kolloiden Phase groß ist, und demgemäß werden durch diese im Verein mit dem Temperatureinfluß das Molekulargewicht, die Löslichkeitskurven, der Verteilungskoeffizient und die Lösungswärmen oft Anomalien aufweisen. So kann das Jod in Lösung in sehr verschiedenem Zustande auftreten: 1. als Ion, 2. als freies Jod in echter Lösung, 3. als freies Jod in amikroskopischen oder ultramikroskopischen Mizellen, welche schließlich bis zu 4. mikroskopischen Teilchen wachsen können, 5. als

mit Molekeln des Lösungsmittels verbundenes Jod in echter Lösung, 6. in gleichem, aber höher polymerisiertem, deshalb kolloidem Zustand, 7. als Jodadsorptionsverbindung, deren Zusammensetzung sich mit Konzentration, Temperatur und Belichtung ändert.

Adsorption gelösten Jods.

Jodstärke. Stärkelösungen werden, wie allgemein bekannt, durch Jod intensiv und prachtvoll blau gefärbt, ebenso werden Stärkekörner durch Jod blau gefärbt.

Die Empfindlichkeitsgrenze der Blaufärbung für Jod liegt nach Meineke[3]) bei einer Verdünnung von etwa 0,3 mg Jod in 1 l, nach Mylius[4]) und Just[5]) bei 0,1 mg in 1 l. Die hohe Empfindlichkeit der Reaktion macht die Stärke zu einem überaus bequemen Indikator auf freies Jod, der in der Jodometrie vorzügliche Dienste leistet.

Für das Zustandekommen der Jodstärkefärbung ist das Vorhandensein von J'-Ion, sei es in Form von HJ oder Jodiden, in einer Mindestkonzentration von 10^{-6} g in 1 l wesentlich. Die als Reagens auf Jod verwendete Stärke (z. B. als Papier) enthält daher immer ein Jodid als Zusatz, KJ oder ZnJ_2: Jodkaliumstärkekleister, Jodzinkstärkekleister (-papier). Dementsprechend vermögen alle Stoffe, die J'-Ion beseitigen, die blaue Färbung der Jodstärke rückgängig zu machen oder hintanzuhalten: so Jodsäure[7]), Chlor- und Bromwasser[8, 9]). Doch tritt nach Lonnes[10]) bei Zusatz von Halogenwasserstoff die Färbung wieder auf. Nach Washburn[6]) tritt die Blaufärbung von Stärkelösungen durch Jod nicht nur in Gegenwart von Jodid ein, sondern auch, wenn Salze wie KCl, NaCl, $MgSO_4$ usw. zugegen sind. Doch ist der Jodzusatz, der zur Hervorrufung gleich starker Blaufärbung erforderlich ist, für Jodkaliumlösungen bedeutend kleiner als für Lösungen der genannten Salze von gleicher Äquivalentkonzentration. Die Stärkereaktion in Jodkaliumlösung unterscheidet sich auch im Farbton von derjenigen in den andern Salzlösungen.

Beim allmählichen Zusatz von Alkohol zu einer Jodstärkelösung schlägt die Farbe von Blau über Violett, Rot, Orange nach Gelb um[1]). Dieselben Farbenänderungen werden bei Erwärmung wässeriger Jodstärkelösungen (von nicht übermäßig großem Jodgehalt) erzielt. Nach Baudrimont[11]) beginnt bei 40 bis 44° die Blaufärbung der wässerigen Jodstärkelösung zu verschwinden und macht bei 60 bis 71° einer Gelbfärbung Platz (Pohl[12])), wobei die Farbänderung in der angegebenen Reihenfolge verläuft.

Beim Trocknen verwandelt sich nach Mylius[4]) und Küster[13]) die blaue Jodstärke in eine zu einem braunen Pulver zerreibliche, blauschwarze, stark kupferglänzende Masse, die sich mit Wasser wieder dunkelblau färbt und der durch organische Lösungsmittel das Jod schwer oder gar nicht entzogen werden kann.

Schon lange hat das Problem der Natur der blauen Jodstärke die Beachtung der Chemiker gefunden, da ihre Farbe so gänzlich von der der meisten Jodlösungen verschieden ist. Der erste, welcher die Zusammensetzung der Jodstärke zahlenmäßig ermittelte und erkannte, daß auch der das Jod in wässeriger Lösung erhaltende Jodwasserstoff oder das Jodkalium an der Reaktion beteiligt sind, war Mylius[4]). Dieser Forscher und nach ihm eine Anzahl anderer Chemiker[14]) schrieben der Jodstärke eine bestimmte Zusammensetzung zu, welche allerdings bei den einzelnen Beobachtern verschieden ausfiel. Das

Problem wurde dann durch Küster[13]) gelegentlich seiner Arbeiten über feste Lösungen weiter verfolgt, indem er die Verteilung des Jods zwischen Lösung und Stärke, welche teils in fester Form, teils als „Stärkelösung" angewendet wurde, studierte. Ausgedehnte Versuchsreihen führten ihn dazu, Jodstärke als eine feste Lösung von Jod in Stärke anzusehen, eine Folgerung, die ihn zugleich zu dem Schlusse zwang, daß Stärke in Wasser keine wahre Lösung bildet, da gelöste Molekeln nicht einen zweiten Stoff lösen können, sondern eine „Emulsion äußerst feiner, durch Wasseraufnahme verflüssigter Stärketröpfchen in überschüssigem Wasser" darstellt. Küsters Versuchsreihen zeigen nun, daß, wenn man mit K_w die Konzentration des Jods im Wasser, mit K_{st} diejenige in der Stärke bezeichnet, zwar bei Anwendung konzentrierter Jodlösungen der Ausdruck $\sqrt[10]{K_w} : K_{st}$ ausgezeichnete Konstanz aufweist, daß er aber beim Übergange zu stärkeren Verdünnungen ansteigt und dann $\sqrt[5]{K_w} : K_{st}$ besser konstant ist. Wollte also Küster an der Annahme einer festen Lösung festhalten, so sah er sich zu der weiteren Hypothese gezwungen, daß in verdünnter Lösung eine fortschreitende Dissoziation komplexerer Molekeln eintritt. Allerdings muß bemerkt werden, daß Küster bei Variation der Jodkonzentration die Konzentration das Jodkaliums nicht konstant hielt, sondern die Jodjodkaliumlösung direkt verdünnte, ein Umstand, der sicher Komplikationen, namentlich bei starker Verdünnung, zur Folge haben mußte, da das Jodid an der Reaktion beteiligt ist. Später hat dann Katayama[15]) die Aufnahme von Jod durch Stärkelösung studiert, indem er diese mit Jodjodkaliumlösung und Tetrachlorkohlenstoff zusammenbrachte und die Konzentrationen der Komponenten systematisch variierte. Den Grad der Blaufärbung bestimmte er kolorimetrisch und nahm an, daß die Farbtiefe der Konzentration der Jodstärke proportional sei; im Tetrachlorkohlenstoff ermittelte er den Jodgehalt durch Schütteln mit Thiosulfatlösung und berechnete unter Zugrundelegung der Zahl 85 für das Verteilungsverhältnis von Jod zwischen CCl_4 und Wasser die Konzentration der Lösung an Jod. Es zeigte sich, daß die Konzentration der Jodstärke proportional der Konzentration der Stärke und ebenso proportional der Konzentration des Jods ist, wenn die Konzentrationen der übrigen Bestandteile jeweilig konstant gehalten werden. Der Einfluß der Jodidkonzentration ist verwickelter; verdünnte Jodidlösung hat einen großen Einfluß, indem die Konzentration der Jodstärke proportional der zweiten oder dritten Potenz der Jodkaliumkonzentration ist; je konzentrierter die Jodidlösung wird, um so kleiner ist ihr Einfluß. Der Einfluß der Jodidkonzentration ist größer für konzentriertere Stärkelösung als für verdünntere. Nach den gefundenen Resultaten betrachtet Katayama die Jodstärke als feste Lösung und besondere Phase. Den verwickelten Einfluß der Jodidkonzentration erklärt er aus der bei der Verteilung des Jodions zwischen wässeriger Lösung und fester Lösung in der Stärke auftretenden Potentialdifferenz. Die Jodstärke ist nach Coehns[16]) Beobachtung negativ geladen. Die Potentialdifferenz wirkt weiterer Auflösung von Jodid in der festen Phase entgegen, weshalb eine Konzentrationserhöhung bei hoher Jodidkonzentration im Wasser nur einen unmerklichen Einfluß auf die Konzentration der Jodstärke haben kann. Dagegen wird bei geringer Stärkekonzentration die Stärke schneller mit Jodid gesättigt sein als bei hoher Stärkekonzentration, weshalb der Einfluß von Jodid bei großer Stärkekonzentration größer ist als

bei kleiner. Der Einfluß der Konzentration des Kaliumions endlich tritt hinter dem der Konzentration des Jodions zurück, wenn er auch deutlich wahrnehmbar ist.

Man sieht, daß sowohl Küster als Katayama die Jodstärke als feste Lösung auffassen, nur bezüglich des Verteilungsverhältnisses des Jods bestehen gewaltige Differenzen. Katayama schiebt dies auf die abweichenden Versuchsanordnungen. Küster nahm die Konzentrationsbestimmungen erst nach vollständiger Ausfällung der Jodstärke vor, während Katayama indirekt die Konzentration der Lösung durch Schütteln mit CCl_4 ermittelte.

Gegen die Versuche von Katayama hat Padoà[17]) einige Einwände erhoben. Er ist der Ansicht, daß der Gehalt einer kolloiden Lösung, wie sie in der gelösten Jodstärke zweifellos vorliegt, nicht auf kolorimetrischem Wege ermittelt werden dürfe, und führt als Beleg hierfür an, daß Goldhydrosole trotz gleichen Goldgehaltes doch ganz verschiedene Färbungen besitzen können. Auch hält Padoà die Gehaltsbestimmung der mit der Jodstärke im Gleichgewicht befindlichen Jodlösung durch Verteilung nicht für einwandfrei.

Später hat dann W. Biltz[18]) in Berücksichtigung des Umstandes, daß auch andere Stoffe, aber nur solche, die sich im kolloiden Zustande befinden, imstande sind, Jod mit blauer Farbe aufzunehmen, darauf hingewiesen, daß man die Aufnahme des Jods durch Stärke auch als Adsorptionsvorgang auffassen kann. Dieser Ansicht ist neuerdings auch Pelet-Jolivet beigetreten, dessen Schüler Siegrist[19]) geradezu den Küsterschen Wurzelindex als den Wert für p in der Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$ bezeichnet. Freilich ist auch damit nicht die Schwierigkeit behoben, die auch Küsters Ansicht von einer festen Lösung anhaftet, daß bei starker Verdünnung dieser Index einen anderen Wert annimmt.

Mit der Jodstärke beschäftigt sich auch eine Arbeit von Harrison[1]). Dieser Forscher ließ 100 ccm einer Jodlösung, die 0,02 Millimole Jod und 0,04 Millimole KJ im ccm enthielt, auf wachsende Mengen von Stärke einwirken. Für Stärke ein und derselben Art wurde so die Gültigkeit des Adsorptionsgesetzes festgestellt. Die Größe der Adsorption hängt indessen stark, wie von vornherein zu vermuten war, von der Vorbehandlung der Stärke ab. Rohe Stärke zeigt die geringste, gekochte und stark geschüttelte die stärkste Adsorptionswirkung auf Jod. Jedoch muß erwähnt werden, daß Harrison für jede Stärkeform nur 3 Punkte der Kurve bestimmte, und daß die Jodstärke offenbar nicht in gelöster Form, sondern als Niederschlag vorlag, da der Verfasser gar keine Angaben über die Versuchsanordnung macht. Es bleibt daher immer noch eine offene Frage, ob unter allen Umständen die Adsorptionsisotherme für die Jodstärke Gültigkeit hat. Dagegen hat es Harrison sehr wahrscheinlich machen können, daß die blaue Farbe der Jodstärke dem hochdispersen Zustande des Jods darin zuzuschreiben ist, da es ihm gelang, bei vorsichtiger Ausfällung des Jods aus einer braunen Lösung, z. B. beim Versetzen einer alkoholischen, glyzerinhaltigen Jodlösung mit Wasser, oder bei der Umsetzung von Jodsäure mit Jodwasserstoff das Auftreten einer blauen Färbung zu beobachten, die allerdings sofort in Grau umschlug (vgl. S. 590). Weiter bestätigte er die schon oben erwähnte Tatsache, daß alle Umstände, die die Löslichkeit des Jods in der rein wässerigen Phase erhöhen, also Erhöhung der KJ-Konzentration, Erhitzung der Lösung, die

Farbe in steigendem Maße von Blau über Violett und Rot in Gelb umwandeln. In demselben Sinne wirken steigende Mengen von Alkohol nach Ansicht Harrisons durch Vernichtung der Schutzwirkung der Stärke. Umgekehrt wandeln Zusätze, die die Löslichkeit des Jods vermindern (Elektrolyte), die Farbe in umgekehrter Richtung. Zu gleichen Resultaten ist übrigens auch Burgstaller[20]) gelangt, der fand, daß die blaue Farbe der Jodstärke mit steigender Jodkaliumkonzentration der Lösung und vermehrtem Schwefelsäurezusatz, wenn die übrigen Verhältnisse dieselben blieben, sich über rotviolett nach rotbraun ändert. Er meint, daß mit steigendem KJ-Gehalt der Lösung die Adsorption des KJ_3-Komplexes gegenüber der des Jods in den Vordergrund tritt und Mischfarben zwischen blau und gelbrot auftreten. Das ist allerdings eine Anschauung, die erst experimentelle Bestätigung erfahren müßte; zunächst ist sie eine bloße und angesichts der Versuchsresultate Harrisons nicht gerade sehr wahrscheinliche Hypothese.

Von anderen Stoffen, die Jod mit blauer Farbe aufnehmen, ist vor allen Dingen das basische Lanthanacetat[21]) zu erwähnen. Dieses bläut sich aber nur dann, wenn es in flockiger bis schleimiger Beschaffenheit oder als Hydrosol, also mit größtmöglicher Oberfläche vorliegt. Ähnlich verhält sich das basische Praseodymacetat[22]). Auch die Ester der Euxanthinsäure[23]), welche ebenfalls kolloide Beschaffenheit besitzen, verhalten sich ebenso. Merkwürdigerweise werden aber auch einige mikroskopisch kristallinische Substanzen, wie Narcein und Cholsäure, von Jod blau gefärbt, doch liegen quantitive Versuche gerade mit diesen Stoffen noch nicht vor, so daß jeder Erklärungsversuch sich erübrigt. Die Aufnahme von Jod durch basisches Lanthanacetat dagegen ist von W. Biltz[18]) quantitativ verfolgt worden, wobei die Kaliumjodidkonzentration bei allen Versuchen konstant gehalten wurde, so daß nur die Jodkonzentration sich änderte. Der Verlauf der Jodaufnahme zeigt dann das typische Bild einer Adsorption. In der Tat zieht auch Biltz diese Erklärung der Annahme einer Verteilung des Jods zwischen flüssiger und fester Lösung vor, und Siegrist[19]) hat später die Konstanten der Adsorptionsisotherme berechnet, so daß wohl kaum mehr daran zu zweifeln ist, daß in allen besprochenen Fällen Adsorptionsphänomene vorliegen.

Jod wird aber noch von einer großen Reihe anderer Stoffe addiert, ohne hier Blaufärbung hervorzurufen, vielmehr besitzen die entstehenden Produkte meist eine braune Farbe, so z. B. die Additionsprodukte von MgO und J (Walker und Kay[24])), die von Lenssen und Löwenthal[25]) irrtümlich für ein definiertes Magnesiumhypojodit gehalten worden waren. Ähnlich sind die Adsorptionsprodukte von Jod an Tannin und an organischen Basen (sog. Perjodide), denen eine Untersuchung von Siegrist[19, 26]) gewidmet ist. Die Angaben früherer Forscher über die Zusammensetzung dieser Perjodide hatten stark geschwankt. Es ist deshalb nur natürlich, daß auch in diesen Fällen die Gültigkeit des Adsorptionsgesetzes erwiesen werden konnte. Dabei muß aber besonders hervorgehoben werden, daß der Gang der Adsorption nicht nur von der Jodkonzentration abhängig ist, sondern auch von der des Jodkaliums mitbestimmt wird. Siegrist sucht sich mit Recht dadurch von diesem Vorgange Rechenschaft zu geben, daß er das Gleichgewicht $J_2 + J' \rightleftarrows J_3'$ heranzieht, wodurch die Konzentrationen der Einzelbestandteile nach dem Massenwirkungsgesetze $K = \frac{[J_3']}{[J_2] \cdot [J']}$ sich gegenseitig beeinflussen.

Nach Filippi[27]) nehmen die Katalasen des Blutes und der Leber Jod aus Lösungen oder aus Dampf auf, ohne daß ihre katalytischen Eigenschaften dadurch vermindert würden. Dialysiert man die Lösungen dieser Katalasen, so diffundiert nur ein Teil des Jods, ein anderer Teil bleibt mit der Katalase verbunden. Ebenso verhält sich Albumin, welches Jod aufgenommen hatte, dagegen gibt Jodgelatine bei der Dialyse kein Jod ab. Über die Art der Jodbindung scheint sich der Verfasser durch quantitative Versuche keine Rechenschaft gegeben zu haben. Es ist aber anzunehmen, daß Adsorptionsverbindungen vorliegen, da durch Alkali derartige Stoffe leicht ihres Jodgehalts beraubt werden, ohne daß eine tiefergreifende Zersetzung durch diese Behandlung eintritt.

Näher untersucht wurde namentlich die Aufnahme von Jod aus organischen Lösungsmitteln durch Kohle. Schon G. C. Schmidt[28]) stellte fest, daß die Verteilung des Jods zwischen Alkohol und Tierkohle nicht nach dem Henryschen Gesetze $c_2/c_1 = $ konst. erfolgt, sondern daß vielmehr der Quotient $c_2{}^4/c_1$ konstant ist, wo c_2 die adsorbierte Jodmenge, c_1 die in 10 ccm des Lösungsmittels gelöste bedeutet. Von besonderer Wichtigkeit für die Theorie der Adsorption sind aber Versuche von Davis[29]), der die Aufnahme von Jod aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln eingehend studierte und zeitlich verfolgte. Dieser Forscher konnte feststellen, daß in kurzer Zeit von beiden Seiten sich ein Gleichgewicht einstellt, welches dem bekannten Adsorptionsgesetze $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$ gehorcht, wo $\frac{x}{m}$ die von der Gewichtseinheit Kohle aufgenommene Jodmenge, c die Konzentration des Jods in der Lösung, und β und p Konstanten bedeuten. Läßt man aber die Jodlösung mit der Kohle lange Zeit in Berührung, so wird von dieser fortwährend langsam weiter Jod aufgenommen, bis schließlich ein Gleichgewicht erreicht ist, welches dem Henryschen Verteilungsgesetze entspricht, bis also der Exponent in obiger Gleichung $\frac{1}{p} = 1$ geworden ist. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß der Adsorption ein Lösungsvorgang gefolgt ist, dessen Gleichgewicht erst durch Diffusion ins Innere der Kohle erreicht wird. Übrigens wird Tierkohle, welche Jod aufgenommen hat, als Medikament, „Jodantraco" genannt, verwendet. Von diesem Gesichtspunkte aus hat Corridi[30]) untersucht, an welche Lösungsmittel dieses Jodantraco das Jod am leichtesten abgibt. Es zeigte sich, daß dasjenige organische Lösungsmittel am leichtesten das Jod wieder auszieht, aus dem die Tierkohle das Jod aufgenommen hatte. Wasser nimmt nur wenig, wässerige Säuren noch weniger, Alkalien am meisten Jod aus dem Präparate auf. Das ist wichtig für die Verwendung des Mittels, da ihm erst im Darm durch dessen schwach alkalische Säfte das Jod entzogen wird.

Ferner ist eine Untersuchung von Wilks[31]) über die Aufnahme von Jod aus Tetrachlorkohlenstoff durch gelöschten Kalk zu erwähnen. Der Kalk wurde wochenlang im Vakuumexsikkator getrocknet und dann mit der Jodlösung geschüttelt. Nach einigen Stunden ist Gleichgewicht erreicht und dann nimmt die Jodaufnahme mit der Zeit nur ganz langsam zu. Es entsteht ein dunkelviolettes bis schwarzes Produkt, je nach der Menge des aufgenommenen Jods. Ist die Jodkonzentration nicht zu groß in der Lösung, so wird Jod nach dem Gesetze $K = \frac{c_1}{c_2{}^{1/3}}$ aufgenommen, es gilt also die Adsorptions-

isotherme, schließlich aber erreicht die Jodaufnahme ein Maximum unabhängig von der Konzentration der Lösung. Dieses Maximum liegt bei 29,1 $Ca(OH)_2$: 1 J. Die Adsorption schießt oft zunächst über dieses Maximum hinaus, eine Erscheinung, die Wilks der Übersättigung an die Seite stellt und „Superadsorption" nennt. Übrigens sind auch von anderen Forschern, namentlich G. Schmidt und Marc, solche Maxima beobachtet worden. Der Temperaturkoeffizient der Adsorption kann vernachlässigt werden, zwischen 0^0 und 17^0 sind die unter gleichen Verhältnissen adsorbierten Mengen innerhalb der Fehlergrenzen die nämlichen. Ganz analoge Verhältnisse liegen auch bei der Adsorption von Brom durch trockenen gelöschten Kalk vor. Das Verhältnis $Ca(OH)_2$: Br ist beim Maximum der Adsorption 14,9 : 1, es wird also mehr Brom aufgenommen als Jod. Wird der Kalk nicht so sorgfältig getrocknet, so steigt seine Adsorptionsfähigkeit an. Chlor endlich wird nicht von trockenem $Ca(OH)_2$ adsorbiert, sondern bei schwachen Lösungen vollkommen und bei stärkeren in konstanter Menge, also zu einer chemischen Verbindung aufgenommen.

Die Versuche von Knud Estrup[32]) über Adsorption bei wechselndem Dispersitätsgrade des Adsorbens, und zwar die Aufnahme von J aus KJ-Lösung durch $BaSO_4$, welches aus verschieden konzentrierten Lösungen von Na_2SO_4 und $BaCl_2$ gefällt wurde, haben einheitliche Gesichtspunkte bisher nicht ergeben.

Auch über die Aufnahme von Joddampf durch feste Stoffe liegen einige Arbeiten vor. Während Scheringa[33]) nur qualitativ die Aufnahme von Jod aus dessen Dampf durch Sand feststellte, hat Guichard[34]) auch quantitative Studien angestellt. Er bestimmte das Gleichgewicht zwischen einer bei gewöhnlicher Temperatur mit Joddampf gesättigten Atmosphäre und festen Stoffen, wie Kiesel, Opal, Achat, Al_2O_3, MgO, BeO und Kohle. Die Einstellung dieses Gleichgewichts erfordert oft sehr lange Zeit, die aufgenommene Jodmenge hängt wesentlich ab von der Oberflächenbeschaffenheit des festen Stoffs. Werden z. B. verschiedene Proben MgO vor dem Versuche verschieden hoch erhitzt, so wird mit steigender Erhitzungstemperatur die Aufnahmefähigkeit für Jod immer mehr verringert; auf 1000^0 erhitztes MgO kann nur Spuren von Jod aufnehmen.

Literatur.

1) Harrison, Zeitschr. Koll. **9**, 5, 1911.

2) Amann, Zeitschr. Koll. **6**, 235 und **7**, 67, 1910; Schweiz. Wochenschr. Chem. u. Pharm. **48**, 275, 1910; besonders aber Kolloidchem. Beihefte **3**, 337, 1912.

3) Meineke, Chem.-Ztg. **18**, 157, 1894.

4) Mylius, Berichte Dtsch. Chem. Ges. **20**, 688, 1887.

5) Just, Zeitschr. f. physik. Chem. **63**, 577, 1908.

6) Washburn, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 31, 1908.

7) Ch. F. Roberts, Amer. Journ. of Science (Silliman) **47**, 422, 1894.

8) Tomlinson, Phil. Mag. [5] **20**, 168, 1885.

9) Rose-Finkener, Handbuch d. analyt. Chemie Bd. **1**, S. 735, 1867.

10) Lonnes, Zeitschr. analyt. Chem. **33**, 409, 1894.

11) Baudrimont, Compt. rend. **51**, 825, 1860; Journ. pharm. chim. [3] **39**, 45, 1861.

12) Pohl, Journ. f. prakt. Chem. **83**, 35, 1861.

13) Küster, Lieb. Ann. **283**, 360, 1894.

14) z. B. Rouvier, Compt. rend. **118**, 744, 1894; Andrews und Göttsch, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 865, 1902; Hale, Amer. Chem. Journ. **28**, 438, 1902; Padoà und Savari, Atti R. Accad. dei Lincei [5] **14**, I, 467, 1905.

15) Katayama, Ztschr. anorg. Chem. **56**, 209, 1908.
16) Coehn, Zeitschr. Elektrochem. **4**, 65, 1897.
17) Padoà, Atti R. Accad. dei Lincei [5] **17**, I 214, 1908.
18) W. Biltz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **87**, 719, 1904.
19) Siegrist, Journ. suisse de Chim. Pharm. **1910**, Nr. 12/13.
20) Burgstaller, Vortr. Verein „Lotos", Prag. Sitzung vom 13. März 1912. Ref. Chem.-Ztg. **36**, 589, 1912.
21) Damour, Compt. rend. **43**, 976, 1857; u. a. R. J. Meyer, Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 31, 1903.
22) Orlow, Chem.-Ztg. **31**, 75, 1907; Berichte Dtsch. Chem. Ges. **37**, 719, 1904.
23) Graebe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 3360, 1900.
24) Walker und Kay, Proc. Roy. Soc. Edinb. **21**, 235, 1896.
25) Lenssen und Löwenthal, Journ. f. prakt. Chem. **86**, 216, 1862.
26) Pelet-Jolivet und H. Siegrist, Bull. soc. chim. [4] **5**, 626, 1909.
27) Filippi, Arch. d. Farmacol. sperim. **12**, 161, 1911.
28) Schmidt, Zeitschr. physik. Chem. **15**, 56, 1894.
29) Davis, Journ. Chem. Soc. London **91**, 1666, 1908.
30) Corridi, Arch. Farm. sperim. **12**, 265, 1911.
31) Wilks, Journ. Chem. Soc. London **101**, 366, 1912; Zeitschr. Koll. **11**, 12, 1912.
32) Knud Estrup u. Andersen, Zeitschr. Koll. **10**, 161, 1912.
33) Scheringa, Chem. Weekblad **8**, 11, 1911.
34) Guichard, Compt. rend. **151**, 236, 1910; Bull. soc. chim. [4] **7**, 1017, 1910.

Abgeschlossen Ende 1912.

A. Lottermoser.

Mangan. Mn.

Atomgewicht des Mangans,

Mn = 54,932 (O = 16, Ag = 107,880) oder Mn = 54,930 (Ag = 107,876).

a) Wahl des Atomgewichts.

Dalton nahm als Atomgewicht des Mangans 40 ? an (O = 7), welcher Zahl bei O = 16 Mn = 91,4 entspricht.

Berzelius[1]) lieferte 1813, auf die Versuche von John, Bergman, Scheele, Klaproth und Fourcroy hinweisend, eine Übersicht der damals bekannten oder mutmaßlichen Sauerstoffverbindungen des Mangans, nämlich „suboxidum manganosum, suboxidum manganicum, oxidum manganosum (unser MnO), oxidum manganicum (unser Mn_2O_3) und superoxidum manganicum", deren Sauerstoffmengen sich wie 1:2:4:6:8 verhalten sollten. Später wurde für das Atomgewicht des Mangans Mn = 711,57 (O = 100) angenommen, was bei O = 16 Mn = 113,85 = 56,93 × 2, d. i. dem doppelten unseres Atomgewichts entspricht, und in der Tabelle von 1818 sind nur noch die drei letztgenannten Oxyde beibehalten, wogegen das „oxidum manganosum-manganicum" hinzugefügt ist (Mn:O = 1:2, 1:3, 1:4, 3:8).

Als er sich im Jahre 1826 aus Gründen, welche wir im Bande II, 1, Seite 204 ff. ausführlich wiedergegeben haben, gezwungen sah, die meisten bisher angenommenen Atomgewichte zu halbieren, nahm er auch für das Atomgewicht des Mangans eine Mn = 55 entsprechende Zahl an und ersetzte nach und nach die bisherigen Formeln der Oxyde des Mangans durch die richtigen Formeln. In einigen Manganverbindungen nahm er das Doppelatom des Mangans an.

Meinecke, 1817, nahm Mn = 56 an, ebenso Thomson, 1822; Bischoff, 1819, nahm Mn = 113,85 an, Gmelin, 1826, nahm das Äquivalent Mn = 28,00 an, ebenso Despretz, 1826; Thénard, 1826, nahm Mn = 57,02 an, Meißner, 1834, Mn = 55,43, Kühn, 1837, Mn = 27,7. Die Äquivalentformeln der Manganverbindungen wurden geschrieben z. B. MnO, Mn_3O_4, MnO_2, Mn_2O_3, MnO_3 und Mn_2O_7, MnCl, $MnO \cdot SO_3$ usw.

Das Mangan als Glied der paaren Reihen besitzt keine ausgesprochene negative Valenz; positiv ist es 2-, 3-, 4-, 6- und 7wertig.

Wir nehmen eine Zahl von der Größenordnung Mn = 55 als Atomgewicht des Mangans an, da dies mit den folgenden Gesetzen und Regeln im Einklange steht:

1. Was das Gesetz von Avogadro anbelangt, so ist zu bemerken, daß wir beim Mangan einige flüchtige Verbindungen kennen; da sie aber rasch der Zersetzung unterliegen, so gelang es bisher nicht, die Dampfdichte einer

von ihnen zu bestimmen. Bei Anwendung des erweiterten Avogadroschen Gesetzes auf Lösungen nach van't Hoff sehen wir das Verhalten der Manganverbindungen in Lösung mit dem Atomgewicht des Mangans in Einklang stehen. Mangan bildet in wässerigen Lösungen ein zweiwertiges Kation, ein der Hydrolyse leicht unterliegendes dreiwertiges Kation und die zwei Anionen MnO_4'' und MnO_4'.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit, denn für die Atomwärme des Manganmetalls wurde der recht normale Wert 6,69 erhalten.

3. Mit der Regel vom Isomorphismus. Das zweiwertige Mangan ist isomorph mit den zweiwertigen Elementen Mg, Fe, Ni, Co, Zn und teilweise mit Cu, das dreiwertige Mangan mit den dreiwertigen, Alaune bildenden Elementen Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ga, Rh, In, Tl. Das sechswertige Mangan ist isomorph mit den sechswertigen Elementen S, Se, Cr, Fe und wahrscheinlich mit Mo und W in Salzen wie RO_4K_2 und das siebenwertige Mangan mit dem Chlor in den Perchloraten.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Mangans und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 55 eines in der VII. Gruppe, 4. Reihe (VII—4) stehenden Elements. Als Glied einer paaren Reihe unterscheidet sich das „metallische" Mangan von den „nichtmetallischen", in derselben siebenten Gruppe stehenden Halogenen, in vieler Beziehung.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Da das Atomgewicht des Mangans von Baxter und Hines 1906 mit modernsten Mitteln und großer Genauigkeit bestimmt worden ist, so besitzen die bis dahin ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen großenteils nur ein historisches Interesse; aus diesem Grunde können wir über diese berichten, ohne zu sehr auf Einzelheiten einzugehen.

1. Berzelius[2]), 1810, führte metallisches Mangan durch Oxydation mit Salpetersäure und mäßiges Glühen des erhaltenen Nitrats in einem Kolben in das Oxyd, dessen Zusammensetzung er zu Mn_2O_3 annahm, über, wobei er aus 0,5075 g oder 100 Teilen Mn 0,7225 g oder 142,365 Teile Mn_2O_3 erhielt. Daraus ergibt sich das Atomgewicht des Mangans **Mn = 56,65**.

Diese Zahl ist zu hoch, da das Oxyd wahrscheinlich zum Teil aus Mn_3O_4 bestand, sicher aber nicht ausschließlich, denn das Verhältnis $Mn_3 : Mn_3O_4 = 100 : 142{,}365$ würde das zu niedrige Atomgewicht Mn = 50,36 ergeben.

2. Arfvedson[3]), 1818, bereitete durch Glühen des Mangancarbonats im Chlorwasserstoffstrome wasserfreies Manganchlorid, von dem 1,52 g beim Auflösen in Wasser 0,012 g Manganoxyd zurückließen. Durch Fällung der übrigen 1,508 g mit Silbernitrat erhielt er 3,408 g Chlorsilber. Aus dem Verhältnis $MnCl_2 : 2AgCl = 100 : 44{,}249$ ergibt sich (mit Ag = 107,880 und Cl = 35,457) das Atomgewicht **Mn = 55,94**.

3. Turner[4]), 1828, bestimmte das Atomgewicht des Mangans nach den folgenden drei Methoden:

a) Das aus einer Lösung von Chlormangan durch Kaliumbicarbonat gefällte und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Mangancarbonat wurde, nach Ermittelung des geringen Wassergehalts, durch Schwefelsäure zersetzt und die dabei freigewordene Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust bestimmt. Aus 18,9373 grains $MnCO_3$ wurden 7,18 grains CO_2 ausgetrieben. Aus dem Verhältnis $MnO : CO_2 = 163{,}751 : 100$ ergibt sich das Atomgewicht **Mn = 56,05**.

b) Durch Reduktion des Manganoxyduloxyds im Wasserstoffstrome wurde Manganoxydul erhalten; dieses wurde durch Auflösen in Schwefelsäure, Eindampfen und mäßiges Glühen im Platintiegel ins Sulfat umgewandelt. Aus 13,855 grains MnO wurden 29,27 grains $MnSO_4$ erhalten. Aus dem Verhältnis $MnO:SO_3 = 47{,}335:52{,}665$ ergibt sich (mit $S = 32{,}069$) das Atomgewicht
Mn = 55,97.

c) Manganchlorür wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit Silbersalz gefällt. Aus 12,47 grains $MnCl_2$ wurden 28,42 grains AgCl erhalten. Aus dem Verhältnis $MnCl_2:2AgCl = 43{,}878:100$ erhält man das Atomgewicht
Mn = 54,88.

4. Berzelius[5]), 1830, bestimmte das Atomgewicht, indem er die von Turner in 3b und 3c angewandten Methoden wiederholte.

a) Ermittelung des Verhältnisses $MnCl_2:2AgCl$. Aus 4,20775 und 3,063 g $MnCl_2$ wurden 9,575 und 6,96912 g AgCl erhalten. Aus dem mittleren Verhältnis $MnCl_2:2AgCl = 43{,}9475:100$ ergibt sich das Atomgewicht **Mn = 54,88.**

b) Ermittelung des Verhältnisses $MnO:SO_3$. Berzelius gibt keine Einzelheiten seiner Versuche an, sondern sagt nur, daß er die zwei Atomgewichtswerte Mn = 346,03 und 346,29, demnach im Mittel Mn = 346,165 erhielt (O = 100). Daraus ergibt sich das Verbindungsgewicht des MnO = 446,16. Damals nahm Berzelius das Verbindungsgewicht $SO_3 = 501{,}165$ an. Aus dem Verhältnis $MnO:SO_3 = 446{,}16:501{,}165$ ergibt sich das Atomgewicht des Mangans **Mn = 55,28.**

5. Brandes[6]), 1831, analysierte das kristallisierte Manganchlorür, indem er das Chlor als Chlorsilber fällte. Das Mangan wurde als Carbonat gefällt und geglüht, und für das erhaltene Oxyd wurde die von Berzelius angegebene Zusammensetzung angenommen. In zwei Versuchen, deren Einzelheiten nicht angegeben werden, wurden die Äquivalente Mn = 356,45 und 356,76, im Mittel 356,60 (O = 100), gefunden, was bei O = 16 im Mittel **Mn = 57,06** entspricht. Dieses Resultat ist heute wertlos, denn erstens ist es aus Mangel an Angaben unmöglich, eine Umrechnung auf moderner Basis auszuführen, und zweitens besteht ein prinzipieller Fehler darin, daß man das Atomgewicht des Mangans auf Grund eines anderen Atomgewichts des Mangans berechnet.

6. v. Hauer[7]), 1857, bestimmte in einer größeren Untersuchung die Atomgewichte des Cadmiums und des Mangans. Das letztere wurde nach zwei Methoden ermittelt.

a) Kristallisiertes Mangansulfat wurde bei 260° entwässert und im Schwefelwasserstoffstrome bei starker Rotglut in Schwefelmangan übergeführt. Im ganzen wurden 11 Versuche ausgeführt, bei denen aus 4,0626—7,0047 g $MnSO_4$ 2,3425—4,0347 g MnS erhalten wurden. Daraus ergibt sich im Mittel das Verhältnis $MnS:O_4 = 57{,}608:42{,}392$ (Min. = 57,565, Max. = 57,660) (Max. = 42,435, Min. = 42,340) und aus diesem ergibt sich (mit S = 32,069), das Atomgewicht des Mangans **Mn = 54,90.**

b) Hauer versuchte, das Atomgewicht des Mangans noch dadurch zu bestimmen, daß er gewogene Mengen Mn_3O_4 zu MnO reduzierte, mußte diese Versuche aber infolge der großen Hygroskopizität des aus dem Carbonat oder Oxalat erhaltenen Mn_3O_4 aufgeben.

Er wählte dann den umgekehrten Weg, indem er durch Wasserstoff reduziertes MnO durch Glühen in Mn_3O_4 überführte. In zwei Versuchen wurden aus 4,3808—8,3800 g MnO 4,710—9,009 g Mn_3O_4 erhalten. 100 Teile

MnO gaben 107,506—107,515 Teile Mn_3O_4. Aus dem mittleren Verhältnis $3\,MnO : Mn_3O_4 = 100 : 107{,}510$ ergibt sich das Atomgewicht des Mangans **Mn = 55,02**.

7. Dumas[8]), 1859, führte seine bekannte große Arbeit über die Äquivalente der Elemente aus und bestimmte auch dasjenige des Mangans. Wasserhaltiges Manganchlorür wurde im Chlorwasserstoffstrome entwässert und die Lösung nach der Gay-Lussac-Pelouzeschen Methode mit einer Silbernitratlösung von bekanntem Silbergehalt titriert. Es wurden 5 Versuche ausgeführt, bei denen für 1,1244—3,3672 g $MnCl_2$ 1,928—5,774 g Ag verbraucht wurden. Aus dem Verhältnis $MnCl_2 : 2\,Ag = 58{,}321 : 100$ (Min. = 58,317; Max. = 58,326) ergibt sich das Atomgewicht **Mn = 54,92**, was mit Rücksicht darauf, daß die angewandte Silbertitriermethode in der Regel zu niedrige Resultate liefert (siehe Bd. II, 2, S. 177) ein recht gutes Resultat ist. Es ist aber möglich, daß sich hier zwei oder mehrere Fehlerquellen, z. B. die von der Bildung einer Spur basischen Chlorids herrührende, mit der obigen, kompensiert haben.

8. Rawack[9]), 1859. Einer Aufforderung von Schneider (siehe 9.) folgend, unternahm Rawack Versuche zur Atomgewichtsbestimmung des Mangans. Zu diesem Zwecke wurde „reines, mit aller Sorgfalt dargestelltes" (woraus und wie?) Manganoxydoxydul im luftfreien Wasserstoffstrome reduziert und das gebildete Wasser gewogen. In 6 Versuchen wurden aus 4,149 bis 11,584 g Mn_3O_4 0,330—0,9225 g betragende Mengen Wasser erhalten oder 1 Teil Wasser aus 12,5361—12,5727 Teilen Mn_3O_4. Aus dem mittleren Verhältnis $Mn_3O_4 : H_2O = 12{,}5582 : 1$ ergibt sich, mit H = 1,00762, das Atomgewicht des Mangans **Mn = 54,08**.

Dieses Resultat ist entschieden zu niedrig, wahrscheinlich deshalb, weil Rawack zu viel Wasser erhielt, denn zu jener Zeit war es nicht leicht, den Wasserstoff von jeder Spur von Luft zu befreien; auch ist Mn_3O_4 nach Hauer (siehe 6.) sehr hygroskopisch. Wohl deshalb stimmen die Resultate untereinander nicht besonders gut überein.

9. Schneider[9]), 1859, unterwirft in derselben Abhandlung, in welcher er die von Rawack erhaltenen Resultate mitteilt, die Arbeiten seiner Vorgänger, besonders von Hauer und von Dumas, einer ungünstigen Kritik, indem er nachzuweisen sucht, daß die von ihnen erhaltenen Resultate zu hoch sein müssen, doch können wir seine Gründe heute übergehen. Er selbst bestimmte das Atomgewicht des Mangans, indem er unter Vermeidung von Wärme über Schwefelsäure getrocknetes und noch Wasser enthaltendes Manganoxalat der Elementaranalyse unterwarf und das Wasser sowie die Kohlensäure in der üblichen Weise zur Wägung brachte. Von dem Gewicht des angewandten Manganoxalats wurde die Summe der Gewichte von $CO_2 + H_2O$ in Abzug gebracht und der Rest als elementares Mangan angenommen.

Schneider führte 4 Versuche aus, bei denen 1,5075—5,073 g betragende Mengen Manganoxalat angewandt und 0,306—1,028 g H_2O sowie 0,7445 bis 2,507 g CO_2 erhalten wurden. Das Atomgewicht des Mangans wird aus seiner Beziehung zum Atomgewicht des Kohlenstoffs (C = 12,002) berechnet nach dem mittleren Verhältnis: $Mn : 2\,CO_2 = 61{,}3943 : 100$ (Min. = 61,3482; Max. = 61,4291) zu **Mn = 54,03**.

Bei dieser Berechnungsweise kommen sowohl die Fehler der Wasserbestimmung, als auch die der Kohlensäurebestimmung zur Geltung, und

wenn infolge des Mischens des Oxalats mit pulverförmigem Kupferoxyd (nach der damaligen Methode der Elementaranalyse) etwas mehr Wasser gefunden wurde, so ist damit das zu niedrig erhaltene Atomgewicht hinreichend erklärt.

Interessant ist der Umstand, daß seit dieser Zeit für das Atomgewicht des Mangans die zwei bedeutend differierenden Werte Mn = 54 und Mn = 55 vorlagen; für die daraus entspringende Unsicherheit ist es bezeichnend, wenn L. Meyer und Seubert[10]) in ihrem bekannten Werke vom Atomgewicht des Mangans, das sie zu Mn = 54,8 (H = 1) berechnen, sagen, daß es möglicherweise um eine halbe bis ganze Einheit unrichtig sein kann!

10. Dewar und Scott[11]), 1883, führten nach einer Pause von 24 Jahren weitere Atomgewichtsbestimmungen des Mangans aus und bedienten sich zu diesem Zwecke mehrerer Methoden.

a) Sie versuchten zunächst Manganchlorür und -bromür zu analysieren, konnten aber kein Präparat erhalten, welches nicht blaß rosa gefärbt war. Diese Farbe soll nach Forchhammer von der Anwesenheit eines Manganisalzes herrühren, während reine Manganosalze farblos sein sollen. Sie geben an, für die genannten wasserfreien, durch Erhitzen im Chlorwasserstoff- bzw. Bromwasserstoffstrome gewonnenen Salze die folgenden Molekulargewichte erhalten zu haben: $MnBr_2 = 214{,}87$ und $MnCl_2 = 125{,}825$. Da es klar ist, daß diese Molekulargewichte durch Titration mit Silberlösung von bekanntem Gehalt erhalten wurden, und da sie dabei vom Atomgewicht Ag = 107,93 ausgingen, so lassen sich die unseren modernen Zahlen (Ag = 107,880; Cl = 35,457; Br = 79,916) entsprechenden Atomgewichte leicht berechnen.

Beim Bromür ist das Verhältnis

$$MnBr_2 : 2Ag = 214{,}87 : 215{,}86 = 214{,}770 : 215{,}76$$

und daraus folgt das Atomgewicht **Mn = 54,938**, eine, mit Rücksicht darauf, daß nur ein Versuch ausgeführt wurde, sehr genaue Zahl, die sich von der Baxter-Hinesschen Zahl Mn = 54,932 nur um + 0,006 unterscheidet.

Beim Chlorür ist das Verhältnis

$$MnCl_2 : 2Ag = 125{,}825 : 215{,}86 = 125{,}767 : 215{,}76$$

und daraus folgt das Atomgewicht **Mn = 54,853**.

Diese Zahl ist um —0,079 zu niedrig, weil damals bei der Titration der Chlorionen mit Silberionen die geringe Löslichkeit von AgCl in Wasser nicht berücksichtigt wurde.

b) Die zweite von Dewar und Scott angewandte Methode bestand in der Analyse des Silberpermanganats. Dieses Salz wurde durch Fällen einer Lösung von Silbernitrat mit einer die äquivalente Menge Kaliumpermanganat enthaltenden Lösung in der Form feiner Nadeln, die sich leicht durch Umkristallisieren aus warmem Wasser weiter reinigen ließen, erhalten. Eine andere Probe des Salzes wurde durch Einwirkung von Chlorbarium auf Silberpermanganat und Umsetzung des erhaltenen Bariumpermanganats mit Silbersulfat dargestellt, eine mit Rücksicht auf die dabei eintretenden, damals aber nicht genau bekannten Okklusionen weniger glückliche Methode.

Gewogene Mengen des Silberpermanganats wurden zur Atomgewichtsbestimmung durch Erhitzen im Wasserstoffstrome reduziert und der aus Ag + MnO bestehende Rückstand nach dem Verdrängen des Wasserstoffs durch Stickstoff gewogen. Nach dieser Methode wurden im ganzen 4 Versuche und ein Doppelversuch ausgeführt, wobei die eingewogenen Mengen $AgMnO_4$ zwischen 5,4988—13,10147 g und die erhaltenen Mengen Ag + MnO

4,33591—10,31815 g betrugen. Die Prozentmengen $Ag + MnO$ betrugen 78,756—78,917, woraus zu ersehen ist, daß sie nicht besonders gut untereinander übereinstimmen. Übrigens bemerken dies die Autoren selbst ausdrücklich. Aus dem mittleren Verhältnis $AgMnO_4 : Ag + MnO = 100 : 78,835$ oder $Ag + MnO : 3O = 78,835 : 21,165$ ergibt sich das Atomgewicht des Mangans zu

Mn = 54,91,

aber dieses als Mittelwert recht gute Resultat besitzt eine große Unsicherheit. Die Autoren selbst glauben, daß von dem Rückstande etwas Wasserstoff okkludiert wurde, oder aber auch, daß von dem fein verteilten Oxyd mit dem Wasserstoffstrome etwas fortgeführt wurde.

c) Die von Dewar und Scott definitiv angewandte Methode war, wie wir jetzt wissen, nicht so genau, wie die Ermittelung des Verhältnisses $MnBr_2 : 2Ag$, die aber leider nicht wiederholt wurde, und bestand darin, das Verhältnis zwischen dem Silberpermanganat und dem zur Fällung seines Silbergehalts gerade notwendigen Bromkalium zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde das Silberpermanganat in verdünnter Salpetersäure bei Anwesenheit von verschiedenen Reduktionsmitteln, wie schweflige Säure, Natriumformiat und Kaliumnitrit gelöst. Der Silbergehalt wurde dann durch Zusatz der nahezu äquivalenten Menge Bromkalium bestimmt und die Grenze der Reaktion durch Titrieren mit einer zentinormalen Bromkaliumlösung, welche gewogen wurde, ermittelt, selbstverständlich im inaktinischen Lichte.

Es wurden im ganzen 10 Versuche ausgeführt. Wir geben hier nur die auf das Vakuum reduzierten Gewichte wieder.

Vers. Nr.	$AgMnO_4$ g	KBr g	Teile $AgMnO_4$ für 100 Teile KBr
[1	6,5289	3,42385	190,686]
2	7,5378	3,9553	190,575
3	6,1008	2,20166	190,559
[4	5,74647	3,00677	191,117]
5	6,16593	3,23602	190,540
6	5,11329	2,6828	190,596
7	5,07438	2,66204	190,624
8	13,4484	7,05602	190,604
9	12,5799	6,60065	190,588
10	12,27025	6,43808	190,584
		Mittel:	190,647
	unter Ausschluß von Versuch 1 und 4:		190,584

Aus dem (unter Ausschluß der Versuche 1 und 4, in welchen ein durch etwas Barium verunreinigtes Silberpermanganat verwendet wurde) erhaltenen mittleren Verhältnis $AgMnO_4 : KBr = 190,584 : 100$ ergibt sich das Atomgewicht

Mn = 54,938.

Es ist auffallend, daß dieser „ausgewählte" Mittelwert mit dem von Baxter und Hines erhaltenen Atomgewicht des Mangans bis auf +0,006 übereinstimmt.

11. Marignac[12]), 1883, überzeugte sich zunächst durch Fraktionierung gereinigter Manganpräparate, daß sie einheitlich waren und kein ähnliches anderes Element enthielten. Die Manganoxalatfällungen wurden geglüht und durch nochmaliges Glühen im Wasserstoffstrome zum Oxydul MnO reduziert. Gewogene Mengen von diesem wurden ins Sulfat übergeführt und für die

geringe Menge an der Luft gebildeten Manganoxyds in sinnreicher Weise eine Korrektion angebracht. Die korrigierten Werte sind die folgenden:

MnO g	$MnSO_4$ g	MnO in Proz.
2,6587	5,6530	47,032
2,5185	5,3600	46,987
2,5992	5,5295	47,006
2,8883	6,1450	47,002
		Mittel: 47,007

Aus dem mittleren Verhältnis $MnO : SO_3 = 47,007 : 52,993$ ergibt sich das Atomgewicht des Mangans zu **Mn = 55,02**.

Der mittlere Fehler oder die Unsicherheit dieser Zahl ist recht bedeutend, denn sie beträgt $\pm$ 0,04. Marignac selbst nimmt den Mittelwert der korrigierten und unkorrigierten Resultate und gelangt so zu dem noch höheren Atomgewicht Mn = 55,07.

12. Weeren[13]), 1890, bediente sich zur Ermittelung des Atomgewichts teils derselben Methode wie Marignac (und vordem bereits Turner), teils der Methode von Hauer.

a) Ermittelung des Verhältnisses $MnO : SO_3$. Elektrolytisch abgeschiedenes „Mangansuperoxyd" MnO_2 wurde im Wasserstoffstrome reduziert und im Stickstoffstrome erkalten gelassen. Nach der wie gewöhnlich vorgenommenen Umwandlung ins Sulfat wurde das Sulfat, um eventuell gebildetes Manganisulfat zu reduzieren, mit schwefliger Säure benetzt und eingedampft und dieser Prozeß bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Die Gewichte sind auf das Vakuum reduziert.

MnO g	$MnSO_4$ g	Proz. MnO
15,2349	32,4142	47,005
13,9686	29,7186	47,004
13,7471	29,2493	47,000
15,5222	33,0246	47,001
14,9824	31,8755	47,002
14,6784	31,2304	47,000
		Mittel: 47,002

Aus dem Verhältnis $MnO : SO_3 = 47,002 : 52,998$ ergibt sich das Atomgewicht des Mangans **Mn = 55,006**.

Trotz der ausgezeichneten Übereinstimmung der Resultate untereinander ist das Resultat etwas zu hoch.

b) Ermittlung des Verhältnisses $MnSO_4 : MnS$. Das bei den vorigen Versuchen erhaltene wasserfreie Mangansulfat wurde nach Austreibung aufgenommener Spuren von Wasser durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome unter verschiedenen Kautelen ins Sulfid übergeführt und dieses zuletzt noch im Wasserstoffstrome erhitzt. Die Vakuumgewichte sind:

$MnSO_4$ g	MnS g	Proz. MnS
16,0029	9,2228	57,632
16,3191	9,4048	57,631
15,9307	9,1817	57,634
15,8441	9,1315	57,634
16,2783	9,3819	57,635
17,0874	9,8477	57,635
		Mittel: 57,633

Aus dem Verhältnis MnS:4O = 57,633:42,367 ergibt sich das Atomgewicht des Mangans **Mn = 54,992.**
Dieses Resultat ist um + 0,06 höher als das von Baxter und Hines erhaltene.

13. Baxter und Hines[14]), 1906. Diese Arbeit reiht sich den modernen Untersuchungen über Atomgewichte, die von Richards und seinen Schülern seit 1888 im Harvard-Laboratorium ausgeführt worden sind, ebenbürtig an. Was die Reinigung der nötigen Arbeitsmittel und des Versuchsmaterials selbst, was die Manipulationen, die chemischen Umwandlungen, die genauen quantitativen Bestimmungen und Wägungen sowie unzählige andere Einzelheiten anbelangt, so ist in dieser Arbeit den modernen Anforderungen und Errungenschaften im höchsten Grade Rechnung getragen worden. Es ist uns leider nicht möglich, auf alle Einzelheiten der Arbeit näher einzugehen und wir können besonders den jüngeren Chemikern, welche sich für die Renaissance der Atomgewichtsbestimmungen interessieren, das genaue Studium dieser Arbeit auf das wärmste empfehlen.

Reine Manganpräparate wurden dargestellt, indem durch fraktionierte Fällungen mit verschiedenen Reagenzien, welche auch einen Teil des Mangans fällten, alle möglicherweise vorhandenen, fremden Elementen angehörigen Verunreinigungen entfernt wurden; doch müssen wir in betreff der Einzelheiten auf die Originalabhandlung verweisen.

Das zuletzt durch Ammoniumcarbonat gefällte Mangancarbonat wurde entweder in Salzsäure oder in Bromwasserstoffsäure gelöst und das erhaltene Manganochlorid oder -bromid noch durch Umkristallisieren gereinigt. Diese wasserhaltigen Salze wurden in der unten angegebenen Weise entwässert.

a) Analyse des Manganobromids $MnBr_2$.

Die Entwässerung des Salzes wurde in einem Gasgemisch, welches etwa 30 Vol.-Proz. HBr und 70 Vol.-Proz. Stickstoff enthielt, ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde Stickstoff durch Brom und das Gemisch durch eine Lösung von Bromwasserstoffsäure geleitet, welche roten Phosphor in Suspension enthielt. Selbstverständlich wurden die Gase auf das sorgfältigste getrocknet. Das Manganobromid wurde in einem Platinschiffchen zuerst im Stickstoffstrome von dem größten Teile seines Wassergehalts befreit und dann in dem Gemisch von $HBr + N_2$ geschmolzen. Nach dem Erkalten wurde dieses Gasgemisch durch Stickstoff und dieser endlich durch Luft verdrängt. Das Verschließen in ein Wägerohr wurde, um die Anziehung jeder Spur von Wasser zu verhindern, in dem bekannten Richards-Parkerschen „Stöpselapparat" vorgenommen und dann wurde genau gewogen.

Die Lösung des $MnBr_2$ in Wasser wurde filtriert, um Spuren eines eventuell vorhandenen unlöslichen Rückstandes zu bestimmen, und die Lösung dann auf nicht mehr als 1 Proz. Salzgehalt verdünnt. Die Bereitung des reinen, zur Fällung nötigen Silbers geschah in der im Harvard-Laboratorium üblichen Weise, die wir eingehend bei den Bestimmungen des Atomgewichts des Chlors, Broms, Natriums und Kaliums (Bd. II, 1) beschrieben haben. Auch die Silbernitratlösung wurde einprozentig bereitet. Nach dem Schütteln und Klären der Lösung wurde mit Hilfe des Nephelometers ermittelt, ob sich Chlorionen oder Silberionen in geringem Überschuß befanden, und die zentinormale Lösung der einen oder der anderen hinzugefügt, bis Brom und Silber im äquivalenten Verhältnis vorhanden waren. In betreff der übrigen Einzelheiten verweisen wir auf Bd. II, 1 (Chlor, Brom, Natrium, Kalium).

Wir geben hier nur die korrigierten und auf das Vakuum reduzierten Resultate; da die Abhandlung aber merkwürdigerweise keine Verhältniszahlen gibt, so mußten wir diese für alle 45 Versuche (mit siebenstelligen Logarithmen) selbst berechnen, in Spalte IV.

a1) Ermittlung des Verhältnisses $MnBr_2 : 2Ag$.

Vers.-Nr.	$MnBr_2$ g	Ag g	$MnBr_2$ für 100 Ag
1	6,53738	6,56755	99,5416
2	4,81005	4,83238	99,5379
3	4,88097	4,90354	99,5397
4	5,63219	5,65813	99,5415
5	5,79924	5,82600	99,5407
6	6,58983	6,62041	99,5381
7	4,19911	4,21839	99,5429
8	3,59809	3,61478	99,5383
9	5,16334	5,18711	99,5408
10	3,92226	3,94042	99,5391
11	4,49158	4,51250	99,5364
12	3,60071	3,61736	99,5397
13	4,77392	4,79620	99,5355
14	3,57660	3,59319	99,5383
15	5,69972	5,72641	99,5339
		Mittel:	99,5389
		Unsicherheit:	± 0,0018

Aus dem mittleren Verhältnis $MnBr_2 : 2Ag = 99{,}5389 : 100$ ergibt sich das Atomgewicht des Mangans **Mn = 54,934**
mit der Unsicherheit ± 0,0039.

a2) Ermittlung des Verhältnisses $MnBr_2 : 2AgBr$. Das bei der obigen Umsetzung gebildete Bromsilber wurde auf einem Goochtiegel filtriert, zuerst von der in geringem Überschuß zugesetzten Silberlösung befreit, dann mit Wasser gewaschen. Dann wurde es eine Zeitlang bei 140°, später bei 230° getrocknet, gewogen und endlich im Porzellantiegel geschmolzen. Die in das Filtrat gelangte Spur von Silber wurde nephelometrisch bestimmt.

Wir geben hier nur die korrigierten und auf das Vakuum reduzierten Gewichte nebst den von uns berechneten Verhältniszahlen der Spalte IV an.

Vers.-Nr.	$MnBr_2$ g	AgBr g	$MnBr_2$ für 100 Ag
16	5,58416	9,76561	57,1819
17	5,63432	9,85345	57,1812
18	6,53738	11,43300	57,1799
19	4,81005	8,41206	57,1804
20	4,88097	8,53642	57,1782
21	5,63219	9,85008	57,1791
22	6,52626	11,41293	57,1831
23	5,79924	10,14206	57,1801
24	3,59809	6,29271	57,1787
25	5,16334	9,02959	57,1825
26	3,92226	6,85968	57,1785
27	4,49158	7,85571	57,1760
28	3,60071	6,29740	57,1777
29	4,77392	8,34915	57,1785
[30	3,57660	6,25569	57,1736]
31	5,69972	9,96840	57,1779
Nach Ausscheiden des Versuchs Nr. 30		Mittel:	57,1795
		Unsicherheit:	± 0,0016

Aus dem mittleren Verhältnis $MnBr_2 : 2AgBr = 57{,}1795 : 100$ ergibt sich das Atomgewicht des Mangans **Mn = 54,930** mit der Unsicherheit ± 0,0060.

b) Analyse des Manganochlorids $MnCl_2$.

Das wasserhaltige Salz wurde im Stickstoffstrome fast entwässert und dann im Chlorwasserstoffstrome geschmolzen. Es muß hier bemerkt werden, daß die reinen Salze $MnBr_2$ und $MnCl_2$, wie schon aus der Arbeit von Dewar und Scott ersichtlich ist, nicht ohne einen Stich ins Rosa (pink) zu erhalten sind; die Behauptung von Forchhammer (siehe 10.), daß dieser Ton von der Anwesenheit einer Manganiverbindung herrührt, ist also unrichtig. (Vielleicht war das Salz von Forchhammer etwas basisch. B. B.) Bei den weiteren Operationen wurde in der gleichen Weise verfahren wie beim Bromid, mit dem Unterschied, daß auf die viel größere Löslichkeit des Chlorsilbers in Wasser Rücksicht genommen werden mußte.

b 1) Ermittlung des Verhältnisses $MnCl_2 : 2Ag$. Wir geben hier nur die korrigierten und auf das Vakuum reduzierten Werte mit den von uns berechneten Verhältniszahlen der Spalte IV an.

Vers.-Nr.	$MnCl_2$ g	Ag g	$MnCl_2$ für 100 Ag
32	4,62970	7,93740	58,3277
33	3,52899	6,05041	58,3265
34	3,30881	5,67279	58,3277
35	3,56843	6,11818	58,3250
36	3,45083	5,91637	58,3282
37	4,47948	7,67995	58,3269
38	3,92089	6,72227	58,3269
		Mittel:	58,3270
		Unsicherheit:	± 0,00076

Aus dem mittleren Verhältnis $MnCl_2 : 2Ag = 58{,}3270 : 100$ ergibt sich das Atomgewicht des Mangans **Mn = 54,932** mit der Unsicherheit ± 0,0017.

b 2) Ermittlung des Verhältnisses $MnCl_2 : 2AgCl$. Die korrigierten Vakuumgewichte und die von uns berechneten Verhältniszahlen sind:

Vers.-Nr.	$MnCl_2$ g	AgCl g	$MnCl_2$ für 100 AgCl
39	4,62970	10,54641	43,8984
40	3,52889	8,03868	43,9001
41	3,30881	7,53731	43,8991
42	3,56843	8,12932	43,8958
43	3,45083	7,86129	43,8965
44	4,47948	10,20372	43,9005
45	3,92089	8,93140	43,9001
		Mittel:	43,8986
		Unsicherheit:	± 0,0015

Aus dem mittleren Verhältnis $MnCl_2 : 2AgCl = 43{,}8986 : 100$ ergibt sich das Atomgewicht des Mangans **Mn = 54,932** mit dem mittleren Fehler oder der Unsicherheit ± 0,0043.

Die in den vier Versuchsreihen erhaltenen Mittelwerte ergeben nun den folgenden allgemeinen und definitiven Mittelwert:

Verhältnis	Atomgewicht	Mittl. Fehler	Zahl der Versuche
$MnBr_2 : 2Ag$	Mn = 54,934	±0,004	15
$MnBr_2 : 2AgBr$	54,930	±0,006	15
$MnCl_2 : 2Ag$	54,932	±0,002	7
$MnCl_2 : 2AgCl$	54,932	±0,004	7
End-Mittelwert:	**54,932**		

Dieser Mittelwert bleibt derselbe, gleichgültig, ob man die Durchschnittszahl aus der Summe der vier Zahlen ableitet und allen dasselbe Gewicht gibt, oder ob man den Resultaten der zweiten Reihe kein Gewicht gibt, und auch nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung erhält man dasselbe Resultat.

In der folgenden, alle Resultate der bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Mangans enthaltenden Übersicht haben wir die annehmbaren Resultate mit einem *, das definitive mit ** bezeichnet.

Übersicht der Atomgewichtsbestimmungen des Mangans.

Autor	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht Mn =
Berzelius	1810	$2Mn : Mn_2O_3$	56,7
		($3Mn : Mn_3O_4$?	50,4)
Arfvedson	1818	$MnCl_2 : 2AgCl$	55,9
Turner	1828	$MnCO_3 : CO_2$	56,0
		$MnO : MnSO_4$	56,0
		$MnCl_2 : 2AgCl$	54,9
Berzelius	1830	$MnCl_2 : 2AgCl$	54,88
		$MnO : MnSO_4$	55,28
Brandes	1831	(Analyse des $MnCl_2 \cdot xH_2O$	57)
v. Hauer	1857	$MnSO_4 : MnS$	54,90
		$3MnO : Mn_3O_4$	55,02
Dumas	1859	$MnCl_2 : 2Ag$	54,92
Rawack	1859	$Mn_3O_4 : H_2O$	54,08
Schneider	1859	$MnC_2O_4 : 2CO_2$	54,03
Dewar und Scott	1883	$MnBr_2 : 2Ag$	54,938*
		$MnCl_2 : 2Ag$	54,85
		$AgMnO_4 : Ag + MnO$	54,91
		$AgMnO_4 : KBr$	54,938*
Marignac	1883	$MnO : MnSO_4$	55,02
		von ihm selbst berechnet	55,07
Weeren	1890	$MnO : MnSO_4$	55,01
		$MnSO_4 : MnS$	54,99
Baxter und Hines	1906	$MnBr_2 : 2Ag$	54,934*
		$MnBr_2 : 2AgBr$	54,930*
		$MnCl_2 : 2Ag$	54,932*
		$MnCl_2 : 2AgCl$	54,932*
		Mittelwert der 4 Reihen	54,932**

Schlußfolgerungen.

Als definitiven Wert für das Atomgewicht des Mangans nehmen wir selbstverständlich nur das Resultat der mustergültigen und exakten Arbeit von Baxter und Hines an. Die dritte Dezimalstelle dieser Zahl hängt aber noch davon ab, von welchem der drei modernen, voneinander nur wenig verschiedenen Silberwerte wir bei der Berechnung ausgehen, denn ihnen entsprechen bei O = 16 die folgenden drei Atomgewichtswerte:

Ag = 107,880	**Ag = 107,876**	**Ag = 107,871**
Mn = 54,932	**Mn = 54,930**	**Mn = 54,927.**

Infolge der Unsicherheiten der Atomgewichte des Silbers und des Chlors sind diese Zahlen mit einer Unsicherheit von einigen Einheiten der dritten Dezimalstelle behaftet, etwa ± 0,005, aber die Genauigkeit des Atomgewichts des Mangans muß dabei doch als diejenige I. Klasse erklärt werden.

Die Atomgewichtskommission führt seit dem Jahre 1909 in ihrer Tafel die Zahl Mn = 54,93 an.

---

1) Berzelius, K. Vet. Akad. Handl. **1813**, 212; Schweigg. Journ. **7**, 76—78, 1813; siehe Söderbaum, Berzelius, S. 162.

2) Berzelius, Afhandlingar i Fysik, Kemi etc. **3**, 148, 1810.

3) Arfvedson, Afhandlingar **6**, 236, 1818.

4) Turner, Phil. Mag. (2) **4**, 22; Pogg. Ann. **14**, 211, 1828.

5) Berzelius, Jahresber. **9**, 135, 1830.

6) Brandes, Pogg. Ann. **22**, 255, 1831.

7) v. Hauer, Wien. Akad. Sitzungsber. **25**, 124; auch Journ. prakt. Chem. **72**, 352—363, 1857.

8) Dumas, Ann. chim. phys. (3) **55**, 150, 1859.

9) Rawack bei Schneider, Pogg. Ann. **107**, 605, 1859.

10) L. Meyer u. Seubert, Die Atomgewichte der Elemente. S. 242. Leipzig 1883.

11) Dewar u. Scott, Proc. Roy. Soc. London **35**, 44, 1883.

12) Marignac, Oeuvres Complètes II, 725—729, 1883.

13) Weeren, Inaugural-Dissertation, Halle 1890.

14) Baxter und Hines, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1560—1580, 1906.

Abgeschlossen Ende 1912.

Brauner.

Mangan.

Geschichtliches[1,2,3,4]. Im Jahre 1774 legte Scheele der Akademie der Wissenschaften zu Stockholm eine Abhandlung vor, welche als eine der wichtigsten unserer Wissenschaft angesehen werden muß. In dieser 76 Seiten langen Abhandlung gibt der junge Apotheker von Köping eine neue Darstellungsweise von Sauerstoff an und charakterisiert gleichzeitig, in einfacher, aber sehr genauer Weise, das Mangandioxyd, die Baryterde und das Chlor. Bergmann, welcher die Abhandlung der Akademie überreichte, hat nicht unterlassen, ihre Wichtigkeit sowie die Vielseitigkeit und Eleganz der Experimente hervorzuheben, durch welche es Scheele gelungen war, die Natur des schon im Altertum bekannten Minerales Braunstein klarzustellen.

Der Braunstein wird in der Tat schon von Plinius vielfach erwähnt, der auch seine Anwendung in der Glasbereitung kannte. Das Mineral wurde früher mit dem Magneteisen verwechselt, doch unterschied Plinius eine männliche und eine weibliche Art von Magnes; die erste war der eigentliche Magneteisenstein, die zweite, die kein Eisen anzog, der Braunstein. (Magnes qui niger est et foeminei sexus, ideoque sine viribus.)

Im Anschluß daran bezeichnete man im Mittelalter den Braunstein mit dem Femininum Magnesia und zwar, zur genauen Kennzeichnung, Magnesia nigra, während der Magnetit Magnes oder Magnesius lapis benannt wurde. Ersterer wurde später auch Pseudomagnes oder falscher Magnet genannt.

Basilius Valentinus nennt dagegen das Mineral Braunstein; es wurde von ihm sowie von den späteren Chemikern und Mineralogen für ein Eisenerz gehalten. Unter Braunstein verstand man eigentlich damals nicht bloß das Mangandioxyd, sondern alle oxydischen Manganerze, weil sie auf Tongeschirren eine braune Glasur bildeten. Die Glasmacher nannten sie dagegen Manganes (Lapis manganensis, Manganesa, Mangadesum), vielleicht vom griechischen Verbum *μαγγανίζω*, reinigen, weil sie das durch Eisenoxyd gefärbte Glas reinigten, weshalb man sie in Glashütten auch Glasseife nannte.

Die Natur des Braunsteins blieb lange unbekannt; man vermutete in ihm außer Eisen noch andere Metalle, z. B. Zinn und Zink, bis Pott[5]) im Jahre 1740 fand, daß kein Eisen darin enthalten war. Cronstedt stellte in seinem Handbuch der Mineralogie (1758) das Mineral unter die Erden und zwar als eine besondere Erde, und Kaim und Winterl sprachen 1770 die Ansicht aus, daß es ein besonderes Metall enthalte.

Wie oben gesagt, hat Scheele im Jahre 1774 die Natur des Braunsteins völlig aufgeklärt; durch seine drei Jahre lang fortgesetzten Untersuchungen

bewies er, daß derselbe ein Oxyd oder, wie man damals sagte, ein Kalk ist. Bei der Überreichung der Abhandlung von Scheele an die Stockholmer Akademie hob Bergmann hervor, daß der Braunstein für einen Metallkalk angesehen werden müsse, und dies nicht nur wegen seiner Schwere und seiner großen Affinität zum Phlogiston, sondern auch weil er Glas färbe und weil seine Auflösung mit Alkali phlogistisatum (Ferrocyankalium, aus Alkali fixum und Caeruleum berolinense oder Blut bereitet), wie alle metallischen Kalke, einen in Säuren unlöslichen Niederschlag liefere. Die eigentlichen Erden verhalten sich in dieser Hinsicht ganz anders. Gegenüber Sage, welcher den Braunstein als eine durch Salzsäure mineralisierte Mischung von Kobalt und Zink betrachtete, bemerkte Bergmann, daß das im Braunstein enthaltene Metall weder Kobalt noch Zink sein könne, weil die Auflösung des ersteren durch Zucker oder durch andere phlogistische Substanzen ihre Farbe nicht verliert und weil Zink die Säuren nicht färbt. Bergmann hielt es für nicht ausgeschlossen, daß Platin oder „weißes Gold", dessen Erde noch unbekannt war, darin enthalten sein könne, oder auch ein neues Metall, welches dem letzterwähnten wenigstens in der Umschmelzbarkeit ähnele.

Auf Anregung von Scheele hat Gahn noch in demselben Jahre durch die „Applikation seines Höllenfeuers" (wie Scheele in einem Brief an Gahn schreibt) das regulinische Mangan erhalten; es wurde Braunsteinkönig oder Braunsteinmetall genannt. Bergmann gab ihm den Namen Magnesium, andere nannten es Manganesium, und als man in der Talkerde, der Magnesia alba, ein metallisches Radikal nachgewiesen hatte, wurde von Buttmann der abgekürzte Name Mangan vorgeschlagen, der von Klaproth und anderen weiter eingeführt wurde.

Vorkommen[6]**.** Mangan gehört zu den am meisten verbreiteten Metallen, es kommt nicht nur im Mineralreich, sondern auch im Pflanzen- und Tierreich vor.

Unter der Voraussetzung, daß die Zusammensetzung der festen Erdrinde bis zu einer Tiefe von etwa zehn englischen Meilen unter dem Meeresspiegel dieselbe sei, welche wir an der Oberfläche und in den bisher erforschten Tiefen kennen, berechnet W. Clarke, daß Mangan 0,08 Proz. dieser Oberflächenrinde ausmacht, oder 0,07 Proz., wenn man den Ozean und die Lufthülle in Rechnung zieht[7].

Cornu hat das Mangan auch in der Sonne nachgewiesen[8].

Mangan im Pflanzenreich. In den Aschen vieler Pflanzen ist Mangan, besonders als Phosphat, vorhanden[9–12]. Nach Leclerc[13] enthalten die Aschen vieler Hölzer, besonders Tannen-, Buchen-, Lindenholz usw., mehrere Prozente Mn_2O_3. In der braunen Asche einer Teichpflanze, Trapa natans, wurden sogar bis 14,7 Proz. Mn_3O_4 gefunden, während das Teichwasser 0,12 mg davon im Liter enthielt. Maumené[14] hat Mangan in verschiedenen Getreidearten und Gemüsen gefunden. Kakao, Kaffee und Tee enthalten ebenfalls Mangan. In den Aschen von 1 kg eines Tees wurde 5,3 g Mn gefunden. Auch Tabak ist sehr manganreich. Die Asche der Blätter von Digitalis purpurea ist manganreich, nicht aber die von anderen Digitalis-Arten[14a].

In manchen Pflanzen dagegen, wie in Orangen und Zitronen, oder in solchen, die schwefel- oder schwefelcyanhaltige Substanzen enthalten, findet man überhaupt kein Mangan.

Mangan im Tierreich. In tierischen Organismen kommt Mangan ebenfalls vor, aber nur in geringeren Mengen.

Fourcroy und Vauquelin haben seine Anwesenheit in den Knochen nachgewiesen und Chevreul fand Spuren von ihm im Wollfett. Es ist auch in verschiedenen physiologischen Flüssigkeiten und Absonderungen von Menschen und Haustieren enthalten[15–20]), im Blute jedoch nur im Betrage von einigen hundertel Milligrammen auf 1 Liter[20a]).

Mangan im Mineralreich. Das Vorhandensein des Mangans im Pflanzen- und Tierreich deutet auf eine sehr große Verbreitung im Mineralreich hin. Abgesehen von den zahlreichen und verbreiteten Manganmineralien (s. w. u.), kommt das Mangan nächst dem Eisen am häufigsten im Gesteine vor[21]), oft als färbendes Prinzip in sehr vielen Silicaten, dann in fast allen vulkanischen und metamorphischen Gesteinen[22]), in Chromiten und Magnetiten (bis 1,53 Proz.)[23]) und wohl in allen Eisenerzen, auch in vielen Kalksteinen, selbst in weißem Marmor[24, 25, 26]).

Dieulafait[27]) zeigte, daß die Kreideablagerungen im Sekundär sehr oft Mangan enthalten. Sechsundfünfzig Proben aus dem Pariser Becken und hundertundzwanzig aus England gaben sämtlich Manganreaktionen; ebenso der Marmor von Carrara, von Paros, von den Pyrenäen und mehr als tausend Stücke von feinblättrigem Marmor. Natürlich ist Mangan auch in dem Zersetzungsprodukt der Gesteine, in der Ackererde, enthalten, daraus geht es in Pflanzen über und gelangt so in den tierischen Organismus. Man findet auch viele Gesteine, welche mit einem dünnen Überzug von Mangandioxyd bedeckt sind; so z. B. die Granite des Irenoquefalls, die Syenite der Ufer des Roten Meers, die kristallinischen Gesteine des Kongos, viele Kalk- und dolomitische Ablagerungen von heißen Quellen. Boussingault[28]) hat zuerst die Ansicht ausgesprochen, daß die Bildung dieser dünnen Mangandioxydschichten von der Zersetzung des Manganhydrocarbonats, das in dem mit den Gesteinen in Berührung kommenden Wasser enthalten ist, herrühre.

Mangan in Wässern. Es ist bekannt, daß viele Quellen manganhaltig sind[29]) (Pyrmont, Schwalbach, Nauheim, Elster, Spaa, Franzensbad, Marienbad, Teplitz, Karlsbad u. a.).

Besonders die heiße Quelle Coconuco am Fuß des Vulkans Puracé ist nach Moissan sehr manganreich. Das Wasser sprudelt mit großer Heftigkeit aus einem Haufen trachytischer Gesteine hervor, welche durch eine spatische Masse bedeckt und zusammengekittet sind. Diese Konkretion ist innerlich weiß, durchscheinend, zum Teil faserartig, während ihre Oberfläche schwarz und metallglänzend ist. Das Cocunucowasser scheidet beim Kochen 0,1 g Calcium- und Mangancarbonat auf 1 Liter ab. Die Konkretionen enthalten 74,2 Proz. Calciumcarbonat neben 21,0 Proz. Mangancarbonat, so daß sie eine Art Dolomit darstellen, in dem das Magnesiumcarbonat durch Mangancarbonat ersetzt ist. Die Oberfläche der Konkretion ist infolge Zersetzung und Oxydation des Manganspates schwarz.

Auch in Brunnenwässern (Hannover), im Flußwasser (Rhein), im Grundwasser (Breslau) wurde Mangan gefunden.

Mangan ist in den Wässern nicht immer als Bicarbonat, sondern auch als Sulfat und Arsenat enthalten. Nach Bechi[30]) enthält das Acqua delle Piazzuole im Arnotal 0,146 g Mangansulfat im Liter.

Mangan ist natürlicherweise auch im Meerwasser und in Meerespflanzen nachgewiesen worden[21, 31]).

Von großer Bedeutung ist der Nachweis des häufigen Vorkommens von Manganeisenkonkretionen auf dem Meeresboden selbst in sehr großer Tiefe (bis 3000 m). Siehe darüber die Berichte über die Expeditionen des Albratros und des Challenger.

Es sei noch zum Schluß angeführt, daß Magnesia, die nach einem von Schloesing vorgeschlagenen Verfahren aus Meerwasser dargestellt war, Mangan enthielt. Auch im Jod und in einigen Sorten Graphit sowie in vielen chemischen Produkten des Handels kommt Mangan vor.

Manganmineralien. Infolge seiner großen Verwandtschaft zum Sauerstoff ist ein Vorkommen von gediegenem Mangan nicht zu erwarten und auch nie mit Sicherheit beobachtet worden; vielleicht war es in einigen Meteoriten enthalten.

Die Art und Weise seines mineralischen Vorkommens ist sehr verschieden. Vom Standpunkt der Verbreitung und der wirtschaftlichen Bedeutung nehmen die oxydischen Mineralien die erste Stelle ein. Sie können wasserfrei oder wasserhaltig sein, sind selten rein, gewöhnlich miteinander assoziiert oder mit anderen, ihnen in genetischer Beziehung nahe stehenden Stoffen, wie Eisenoxyd, Kieselsäure, Baryt usw., vermischt.

Die wichtigsten Manganoxyde, die in der Natur vorkommen, sind folgende:

Manganosit, MnO; Pyrochroit, $Mn(OH)_2$; Pyrolusit oder Braunstein, MnO_2; Polianit, MnO_2 (seltene Varietät des Braunsteins); Wad oder Manganschaum, H_2MnO_3; Braunit, Mn_2O_3 oder $MnO_2 \cdot MnO$; Manganit, Mn_2O_3 oder $HMnO_2$; Hausmannit, Mn_3O_4 oder $MnO \cdot Mn_2O_3$ oder $2MnO \cdot MnO_2$; Psilomelan, $RO \cdot 4MnO_2$ oder manchmal auch $RO \cdot 3MnO_2$, wo $R = Mn, Ba, K, Li$ usw. sein kann.

Außerdem kann Mangan neben den Oxyden des Magnesiums, Eisens, Zinks, Kobalts, Kupfers usw. in verschiedenen Mineralien vorkommen.

Mangan findet sich ferner in der Natur noch:

als Sulfid im Manganglanz oder der Manganblende, MnS, und im Mangankies (Hauerit), MnS_2;

als Chlorid im Scacchit, $MnCl_2$;

als Carbonat im Manganspat oder Dialogit, $MnCO_3$;

als Sulfat im Szmikit, $MnSO_4 \cdot H_2O$, und Mallardit, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$;

als Wolframat im Hübnerit, $MnWO_4$, und Wolframit, $(Mn \cdot Fe)WO_4$;

als Phosphat im Reddingit, $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, und neben Eisen, Calcium, Aluminium usw. in vielen anderen natürlichen Phosphaten, wie Eosphorit, Fillowit, Fairfieldit, Heréaulit, Triploidit usw.;

als Arsenat im Allaktit, $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot 4Mn(OH)_2$ [auch $Mn_3(OH)_3(AsO_4)$]; im Flinkit, $MnAsO_4 \cdot 2Mn(OH)_2$; im Sarkinit $Mn(MnOH)AsO_4$; im Hämafibrit, $Mn(OH)_3AsO_4 \cdot H_2O$, und neben Aluminium, Calcium, Magnesium usw. in anderen natürlichen Arsenaten, wie Hämatolith, Synadelphit usw.;

als Silicat im Rhodonit und Hermannit, $MnSiO_3$; im Tephroit, Mn_2SiO_4; im Bementit, MnH_2SiO_4; im Iriedelit, $Mn_4Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$; im Karyopilit, $Mn_4Si_3O_{14} \cdot 3H_2O$, und mit anderen Silicaten assoziiert im Knebelit, Ganophillit, Inesit, Kentrolith, ferner im Granat, Epidot und anderen.

Entstehung der Manganmineralien. Von den erwähnten Mineralien sind einige, wie die Silicate, Phosphate usw., kristallinisch; andere dagegen, wie die Oxyde und Hydroxyde, erdig, konkretionär; jene sind gelb, rosa, rot, diese braun oder schwarz. Die sehr seltenen Sulfide und die wasserfreien Silicate der kristallinischen Gesteine sind Urmineralien; die Oxyde, Carbonate und manche andere Salze sind von sekundärer oder tertiärer Bildung.

Manganoxydul bildet, wie das Eisenoxydul, einen der häufigsten Bestandteile vieler zusammengesetzter Silicate, welche in eruptiven und metamorphischen Gesteinen häufig vorkommen. Bei der Verwitterung dieser Gesteine unter dem Einfluß des Sauerstoffs, des Wassers und der Kohlensäure wurde das darin enthaltene Manganoxydul zu Manganoxydhydrat und Mangandioxyd oxydiert, denen natürlich wasserhaltiges Eisenoxyd beigemengt war.

Die Heimat der natürlichen oxydischen Manganerze muß sich vorherrschend in der nächsten Umgebung der erwähnten Felsarten befinden, wie man z. B. für die Ablagerung von Manganit und Pyrolusit im Gebiete des Gabbros, Kalkdiorits und Melaphyrs oder des hornblendehaltigen Gneises und Tonschiefers im Thüringer Walde sowie im Harze sieht.

Die Verwitterungsprodukte bilden oft eine Art braune Rinde auf der primitiven Felsart, manchmal dagegen haben sie sich in Spalten gesammelt, die bisweilen ganz ausgefüllt sind. Die Verwitterung der Gesteine kann nicht nur oberflächlich, sondern auch tiefgehend sein; man findet alsdann wasserhaltiges Eisenoxyd und Manganoxyde neben Kieselsäure, wie z. B. in Spanien in der Provinz Murcia unweit von Carthagena.

Die manganhaltigen Gesteine konnten sich auch im Innern der Erdrinde bei Anwesenheit von mehr oder weniger Luft unter dem Einfluß von kohlensäurehaltigem Wasser zersetzen. Das neben den Carbonaten des Calciums, Magnesiums und Eisens und der Kieselsäure gelöste Mangancarbonat schied sich, beim Sinken der Temperatur oder bei Verminderung des Kohlensäuredrucks, als solches oder vermischt mit anderen Carbonaten (manganhaltigem Eisenspat, eisenhaltigem Manganspat, Ankerit) aus, sei es bei vollständigem Luftabschluß, oder indem die oxydierende Wirkung des Sauerstoffs durch reduzierende Substanzen verhindert wurde. Bei Luftzutritt bildete sich schwarzes Manganoxydhydrat (oder Pyrolusit und Psilomelan), meist vermischt mit Eisenocker, Kieselsäure, Apatit und anderen. Die Zersetzung des Mangancarbonats durch Sauerstoff erfolgt jedoch nicht so schnell wie die des Eisencarbonats. Infolgedessen sind die oberflächlichen Lager und Gänge aus oxydischen Mineralien gebildet, während die spatischen sich gewöhnlich in den unteren Schichten befinden. Durch Erdbewegungen oder Bloßlegung konnten letztere zutage befördert werden, wo natürlich oberflächlich Zersetzung erfolgte.

Die Verdunstung und Zersetzung der erwähnten kohlensauren Lösungen erfolgten manchmal schon in den Spalten und Höhlungen ihrer Muttergesteine und gaben hierdurch zunächst Veranlassung zur Bildung von Eisenspat und Manganspat, später von Brauneisenstein- und Manganerzgängen; oder die Lösungen gelangten auf unterirdischem Wege in Spalten von Nebengesteinen und bildeten weit weg von ihrem Bildungsgebiet kleine Lager, Gänge und Nester von Manganit, Pyrolusit usw., in Felsarten, die ihrer chemischen und mineralogischen Beschaffenheit nach gar nicht zur Erzeugung von Manganerzen fähig sind.

Manche Forscher sind der Ansicht, daß das Mangan hauptsächlich durch

die mit Kieselsäure beladenen sauren Gewässer weiter geführt worden sei, was wohl auch der Fall sein kann.

Diese sauren oder kohlensauren Lösungen gelangten oft in Mergel-, Sandstein- oder Kalksteinablagerungen, wo Gelegenheit zur Bildung von Imprägnationen und Fällungen der Manganoxyde vorhanden war.

Der Direktor der Bergwerke von Romanèche, Chamussy, stellte fest, daß aus einer sauren Lösung von Eisen und Mangan, durch die Einwirkung von basischen Gesteinen, zuerst Eisenoxyd und erst später die Monoxyde und Dioxyde (Fe und Mn) gefällt werden. Daraus schloß er, daß die Gänge in ihrem oberen Teil reicher an Mangan sein müssen, während das Eisen in der Teufe vorherrschen soll, was auch in Wirklichkeit durchweg beobachtet ist.

Es kommt auch vor, daß der Mangangehalt von Gewässern nicht von der Verwitterung primitiver Gesteine herrührt, sondern von der Auslaugung sekundärer Sedimente. Die sumpfigen Ablagerungen von Wad in Nord-Amerika (Duchess und Columbia im Staate New York; Mainesümpfe) sind Beispiele hierfür.

Es muß auch hervorgehoben werden, daß durch allmähliches Auslaugen der löslicheren Bestandteile manganhaltiger Kalksteine manche Manganerzlager zurückgeblieben sind.

Berthelot[32]) und Dieulafait[33]) haben versucht, die Bildung und das Vorkommen der Manganmineralien durch die Gesetze der Thermochemie und speziell nach dem Prinzip der größten Wärmeentwicklung zu erklären. Die Verhältnisse sind aber verwickelter als von jenen Autoren angenommen wurde, und müßten vom Standpunkte der modernen Affinitätslehre einer erneuten theoretischen Behandlung unterworfen werden.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Manganerzlagerstätten in bezug auf Alter und Natur der umliegenden Gesteine sehr große Mannigfaltigkeit aufweisen werden. Hierüber und über die Fundorte der Manganerze sowie über ihre Förderung vergleiche man die Werke von L. Beck, B. Neumann, Fuchs und De Launay, D'Acchiardi und Lecomte-Denis[34, 35, 36, 37, 38]).

Die jährliche Gesamtproduktion der Welt an Manganerzen ist etwa anderthalb Million Tonnen. Der Preis des metallischen Mangans, der für 1 kg in den siebziger Jahren über tausend Mark und in den achtziger noch mehrere hundert Mark betrug, ist seit 1890 sehr tief gesunken und ist jetzt etwa 16 Mark.

Darstellung des Metalls.

Metallisches Mangan kann erhalten werden:

1. Durch Reduktion a) seiner Oxyde auf trockenem Wege, b) der Haloidverbindungen auf trockenem Wege, c) der Salze in wässeriger Lösung.

2. Auf elektrolytischem Wege.

Nicht alle der im folgenden angeführten Verfahren liefern metallisches Mangan für sich; in einigen Fällen erhält man nur Legierungen mit Fe oder Carbide, doch haben gerade diese Erzeugnisse große technische Bedeutung.

1. a) Die Reduktion der Manganoxyde durch Kohle bei sehr hoher Temperatur ist das älteste Verfahren, das zur Darstellung des Mangans angewandt wird. Dabei entstehen sicherlich immer Carbide des Mangans, die dem Metall beigemischt bleiben. Man verwendet irgendein Oxyd, vermengt es mit Kohle, Öl, Zuckerkohle, Ruß oder dergl., gegebenenfalls unter Zusatz

eines Flußmittels (KCN, Borax, Kalk, Flußspat, Glas usw.), und erhitzt die Mischung in einem geschlossenen und meistens ausgekleideten Tiegel auf heftigste Glut. Das erhaltene Metall wird nachher durch Umschmelzen mit $MnCO_3$ unter Borax von Kohlenstoff und Silicium befreit. So verfuhren Gahn, John, St. Claire-Deville und manche andere und erhielten mehr oder weniger reines Metall [39—48]).

Weit bequemer ist es, an Stelle des umständlichen Erhitzens mit einem Kohle- oder Gasfeuer, die Reduktion in einem elektrischen Kurzschlußofen vorzunehmen. Wie Moissan [49, 50]) gezeigt hat, kann man mit Leichtigkeit durch einen Strom von einigen hundert Amp. bei 60 Volt in wenigen Minuten mehrere hundert Gramm Metall erhalten. In den günstigsten Fällen enthält das Metall 4 bis 5 Proz. Kohlenstoff; bei Anwendung eines kleinen Überschusses von Oxyd soll man nach Moissan auch kohlenstofffreies Metall erhalten, was aber zweifelhaft erscheint [51]).

Gin [70]) hat vorgeschlagen, Manganoxyde bei Anwesenheit von Natriumsulfat und Kohle im elektrischen Ofen zu reduzieren, damit die Abscheidung des Metalls bei einer unter seinem Verdampfungspunkt liegenden Temperatur erfolgen kann. Es entweichen SO_2 und CO und bilden sich Natriummanganit oder Verbindungen von niedrigeren Manganoxyden mit Natriumoxyd, welche weit unter 2000^0 schmelzen. Die in den Mineralien anwesende Kieselsäure erleichtert die Verschlackung. Auch die Methode von Gin soll besonders für die Ferromangan-Darstellung zu verwenden sein. Zum gleichen Zweck sind noch viele andere Methoden vorgeschlagen worden; ob sie in der Praxis Eingang gefunden haben, ist nicht bekannt.

Reines Mangan kann sicherlich im großen auf elektrothermischem Wege erhalten werden. Auf der letzten englisch-französischen Ausstellung in London war ein Block von 50 kg Mangan zu sehen, der vollkommen luftbeständig, also frei von Carbid, Nitrid und dergl., war.

Die Reduktion der Manganoxyde durch Kohle hat ein großes technisches Interesse, und zwar nicht sowohl für die Darstellung des reinen Metalls, als für die Bereitung von gewissen Eisenlegierungen, dem Spiegeleisen und dem Ferromangan, die in der Metallurgie eine sehr wichtige Rolle spielen. Spiegeleisen nennt man Legierungen, die einen Mangangehalt von 5 bis 20 Proz. haben, während man unter Ferromangan die Mn-reicheren Legierungen mit 30 bis 80 Proz. Mn versteht. Die Reduktion von Mn-haltigen Fe-Erzen wurde früher in Tiegelöfen ausgeführt; jetzt wird dagegen im Hochofen unter Zusatz größerer Mengen Kalk reduziert*). Mit steigendem Mn-Gehalte der zu gewinnenden Legierung muß man die Ofentemperatur und den Gehalt an Basen in der Schlacke erhöhen. Mangan hat eine große Neigung, in die Schlacke überzugehen; man kann in ihnen bis zu 30 Proz. MnO finden. Um das in der Praxis ausgeübte Verfahren zu erklären, haben Troost und Hautefeuille kalorimetrische Messungen ausgeführt. Danach sind die bei der Vereinigung des Mangans mit den Elementen C, Si, P, S entwickelten Wärmemengen merklich größer als diejenigen, welche sich bei der Vereinigung derselben Stoffe mit Eisen entwickeln. Da anderseits Manganverbindungen bei der Oxydation mehr Wärme entwickeln als die entsprechenden Eisenverbindungen, so läßt sich, wenn man die Wärmetönungen

*) C. Prieger in Wiesbaden war der erste, welcher im Jahre 1852 Ferromangan im großen darstellte.

als angenähertes Maß der Affinitäten benutzt, verstehen, warum Ferromangan aus Gußeisen die nichtmetallischen Bestandteile entfernt und damit in die Schlacken geht, während Weicheisen gebildet wird.

Auch für die Darstellung anderer Manganlegierungen wird die Reduktion der verschiedenen Manganoxyde durch Kohle bei Gegenwart des mit dem Mangan zu legierenden Metalls vorgenommen.

Zur Reduktion der Manganoxyde ist die Anwendung des Aluminiums besonders geeignet, und zwar sowohl in bezug auf Bequemlichkeit als auch auf die Reinheit des Metalls. Das Goldschmidtsche Verfahren gestattet in der Tat, auf billigstem Wege und in kürzester Zeit große Mengen sehr reinen Mangans in geschmolzenem Zustande zu erhalten und hat daher heutzutage die übrigen Mangangewinnungsmethoden an Bedeutung bei weitem überholt[53]). Statt Aluminium wird man wahrscheinlich auch Calciumsilicium anwenden können[59]). Beckmann hat Mangansuperoxyd mit gutem Erfolge durch fein verteiltes Calcium zu Metall reduziert[58]).

Die Reduktion mit Aluminium oder Magnesium war schon vor der Ausarbeitung der Aluminothermie von Greene vorgeschlagen worden[54, 55]), der auch die Anwendung des Siliciums empfohlen hatte[56]). Weiß und Aichel[57]) haben Mangan durch Reduktion des Oxydoxyduls mit Hilfe von Ceritmetall dargestellt. Der Regulus war frei von Cer.

b) Brunner[60]) war der erste, der das Mangan aus einer Halogenverbindung abschied. Er verschmolz Manganofluorid (oder eine Mischung von Chlorid und Flußspat) mit Natrium in einem hessischen Tiegel, erhielt aber siliciumhaltiges Mangan (bis 6,4 Proz. Si) und reinigte es durch Umschmelzen mit Kochsalz, zu dem 1 Proz. Kaliumnitrat oder -chlorat zugegeben war. Bullock[61]) modifizierte das Verfahren von Brunner dahin, daß er das Natrium allmählich eintrug, während Diehl[62]) die Anwendung der Mischungen von $MnCl_2$ mit KCl oder NaCl empfiehlt.

Nach Glatzel[63]) erhält man leicht und rasch Mangan, wenn man in eine geschmolzene Mischung von 1 Tl. $MnCl_2$ und 2 Tln. KCl 0,15 Tl. Magnesium in kleinen Stücken allmählich einträgt. Durch Einwirkung von Natriumdampf auf glühendes Manganchlorid erhielt Frémy[64]) kristallinisches Mangan.

Alle diese Methoden haben aber nach der Einführung des Goldschmidtschen Verfahrens, seit 1898, erheblich an Bedeutung verloren und besitzen bloß historisches und wissenschaftliches Interesse. Dasselbe gilt auch für die elektrochemischen Methoden.

c) Manche Metalle, wie Magnesium, Zink und Aluminium, sollen das Mangan aus neutralen Lösungen der Manganosalze abscheiden. Es liegen aber darüber sehr widerspruchsvolle Angaben vor[71—78]), was wahrscheinlich auf die leichte Oxydierbarkeit des Mangans und die Unbestimmtheit in den Versuchsbedingungen, unter denen die verschiedenen Forscher gearbeitet haben, zurückzuführen ist. Nach den Werten der elektrolytischen Potentiale[79]) scheint Magnesium sicher (Mg | n $MgSO_4$ $\varepsilon_h = -1{,}55$ Volt), Aluminium wahrscheinlich ($\varepsilon_h = -1{,}28$ für Chlorid und Sulfat, $-1{,}03$ für Nitrat[80])) unedler als Mangan zu sein (Mn | n $Mn^{\cdot\cdot}$ $\varepsilon_h = -1{,}0$ Volt), während Zink edler ist (Zn | n $Zn^{\cdot\cdot}$ $\varepsilon_h = -0{,}76$ Volt). Diese Werte werden natürlich durch Wechsel der Ionenkonzentration verschoben.

Man kann jedoch das Mangan vor jeder Oxydation schützen, und gewissermaßen elektrochemisch negativer, edler machen, indem man es in Form seines Amalgams abscheidet. Giles[81]) und Roussin[74]) erhielten Manganamalgam aus einer konzentrierten $MnCl_2$-Lösung durch Natriumamalgam, während Moissan[82]) und Guntz[83]) eine solche Lösung unter Kühlung und bei Anwendung einer Quecksilberkathode elektrolysierten. Das Amalgam wurde rasch gewaschen, durch Waschleder gepreßt und im Vakuum (bei 200 bis 250°) oder im Wasserstoffstrom destilliert. In ähnlicher Weise verfuhr auch Prelinger[84]).

2. Die elektrolytische Abscheidung des Mangans führte im Jahre 1884 Bunsen[65]) durch, indem er wässerige Manganochloridlösungen in der Siedehitze bei einer Stromdichte von 6,7 Amp./cm² zersetzte. Die Methode hat aber nie eine praktische Bedeutung erlangt, da das erhaltene Produkt durch Oxyd verunreinigt und die Menge des abgeschiedenen Metalls im Verhältnis zu der hohen verwendeten Stromdichte nur gering war.

Andere Verfahren erstrebten die Gewinnung des Mangans durch Schmelzflußelektrolyse. So wurde z. B. vorgeschlagen, die Alkalidoppelchloride unter Benutzung von Anoden aus Kupfer[62]) oder aus gewöhnlichem technischem Ferromangan[66]) elektrolytisch zu spalten. Voltmer[67]) schlug vor, entwässertes Chlor- oder Fluormangan bei einer unter der Rotglut liegenden Temperatur zu elektrolysieren und unter guter Durchmischung zur Schmelze eine der Abscheidung des Mangans entsprechende Menge von Manganoxyden regelmäßig hinzuzusetzen oder eine Anode aus Manganoxyd und Kohle zu benutzen. Das Mangan soll sich als kristallinisches Pulver am Boden des Apparates sammeln und von Zeit zu Zeit entfernt und durch Pressen und Waschen von der beigemengten Schmelze befreit werden. Gewisse Schwächen beeinträchtigen aber sicherlich die Brauchbarkeit des Verfahrens; z. B. haben sich die Oxyd-Kohlenanoden bei ähnlichen Arbeiten, seit sie von Deville vorgeschlagen wurden, nie bewährt, und außerdem wird das Manganpulver wegen seiner leichten Oxydierbarkeit kaum aus der Schmelze zu entfernen sein, ohne eine beträchtliche Oxydation zu erleiden.

Das Verfahren von Simon[68, 69]), das besonders für die Herstellung von hochwertigem Ferromangan vorgeschlagen worden ist, beruht auf einem ähnlichen Prinzip wie die Aluminiumgewinnnng. Die Oxyde des Mangans (und des Eisens) sind in geschmolzenem Fluorcalcium löslich; diese Lösung kann mit oder ohne Zusatz von leicht schmelzbaren Fluoriden als Elektrolyt dienen und gibt dann an der Kathode metallisches Mangan (oder eine Legierung desselben). Durch Heben und Senken der Elektroden soll sich der Vorgang so leiten lassen, daß sich die Schmelze nur wenig über den Schmelzpunkt des Mangans erhitzt. P und Si sollen bei der Elektrolyse infolge der Einwirkung des CF_4 (wohl an einer C-Anode entstanden zu denken?) als Fluoride fortgehen. Dies Verfahren wird auch als Methode von G. Hofer angeführt[38]).

Physikalische Eigenschaften des Metalls.

Das von den verschiedenen Forschern erhaltene Mangan war je nach dem angewandten Verfahren mehr oder weniger rein; es ist deshalb leicht verständlich, wenn die Angaben über seine physikalischen Eigenschaften untereinander ziemlich große Abweichungen zeigen.

Reinstes Mangan, wie es auf aluminothermischem Wege erhalten werden kann, ist hellgrau oder stahlweiß und durch schöne, an Wismut erinnernde Anlauffarben gekennzeichnet. Das mit Hilfe der Ceritmetalle dargestellte Mangan zeigt dagegen diese Anlauffarben nicht, ist vielmehr rein weiß und glänzend wie Eisen und Chrom [57]). Kohlenstoffhaltiges Metall ist grauer und sieht wie Gußeisen aus; das durch Destillation des Amalgams dargestellte ist schwarzgrau, pulvrig und je nach dem Erhitzungsgrad pyrophorisch (unter 360° destilliert) oder nicht [61]). Pyrophorisches Mangan verliert beim Erhitzen auf Dunkelrotglut im Vakuum seine Selbstentzündbarkeit. Nach Frémy dargestelltes sowie durch Elektrolyse erhaltenes Mangan ist kristallinisch.

Die Werte des spezifischen Gewichtes, die man in der Literatur findet, schwanken von 6,85 bis 8,03; die niedrigsten wie die höchsten Werte beziehen sich sicher auf unreines Metall. Nach Brunner dargestelltes Metall, das etwas siliciumhaltig war, zeigte eine Dichte von 7,14 bis 7,21; nach Bullock soll die Dichte 7,231 sein, wurde aber das Metall unter Flußspat oder Kochsalz umgeschmolzen, so zeigte es niedrigere Werte von 7,072 bis 7,153. Nach dem Glatzelschen Verfahren dargestelltes Metall hatte das spezifische Gewicht 7,392 bei 22°; das pulverige aus dem Amalgam dargestellte Produkt zeigte dagegen nach Prelinger eine Dichte von 7,4212 bei 4°. — Nimmt man den Wert 7,4 an, so berechnet sich das Atomvolum zu 7,42.

Härte. Mangan soll weniger hart als Gußeisen sein. Die Angaben der verschiedenen Autoren gehen darüber auseinander, ob es durch eine gute Stahlfeile angegriffen wird oder nicht. Nach Rydberg [86]) wäre die Härte des Mangans etwa 6 (Orthoklas). Die Anwesenheit von kleinen Mengen Silicium steigert die Härte so sehr, daß es den bestgehärteten Stahl zu ritzen vermag [85]). Es ist sehr spröde, so daß es im Stahlmörser oder durch Hammerschlag pulverisiert werden kann. Sein Bruch ist glatt, fast glasig.

Nach Richards [87]) ist die mittlere Zusammendrückbarkeit, d. i. die mittlere elastische Volumänderung unter dem Einfluß von 1 Megabar (= 0,987 Atm.) Druck, gemessen zwischen 100 und 500 Megabar, $0{,}7 \cdot 10^{-6}$.

Nach Heraeus [88]) liegt der Schmelzpunkt des nach dem Goldschmidtschen Verfahren dargestellten Metalls (etwa 99 proz.) bei 1245°. Die Bestimmungen wurden im trockenen Wasserstoffstrom unter Anwendung des Heraeusschen Röhrenofens und eines Le Chatelierschen Pyrometers ausgeführt. Es wurde das Niederschmelzen eines etwa erbsengroßen Metallkorns, welches sich auf reiner Tonerde befand, mit Hilfe eines Fernrohres beobachtet. Die oben angegebene Temperatur ist das Mittel aus sechs Bestimmungen. In sehr guter Übereinstimmung mit Heraeus fanden Levin und Tammann [89]) aus Abkühlungs- und Erhitzungskurven, als Mittel aus fünf Beobachtungen, die unter sich um maximal 12° differierten, 1247°. Auch Ruff und Goecke [89a]) fanden diese Schmelztemperatur, als sie Mangan auf Kohle in einem Vakuumofen erhitzten. Zemczuzny und Efremow [91]) fanden für Mn, das sich unter einer Schicht von geschmolzenem $BaCl_2$ befand, 1260°. Burgess [90]) fand dagegen für ein Metall von 98 bis 99 Proz. Reinheit vermittelst eines optischen Pyrometers von Holborn und Kurlbaum nur 1207° C, eine Schmelztemperatur, die auch Stadeler [92]) für 96 proz. Handelsmangan angibt. Man findet aber in der Literatur noch niedrigere Angaben, die sich sicher auf minder reines Metall beziehen. Auf die Genauigkeit der Schmelzpunktbestimmungen beim Mangan

kann auch der Umstand Einfluß haben, daß das Metall sehr reaktionsfähig ist, leicht mit Gasen und auch mit festen Körpern, z. B. Porzellan, Platin usw. reagiert.

Zemczuzny und Efremow[91]) berechnen aus der Gefrierpunktserniedrigung, die gelöster Phosphor hervorruft und aus der Schmelztemperatur von 1260° für die Schmelzwärme des Mn 27,5 cal/g.

Nach Jordan[93]) ist Mangan im Ferromangan bei der Temperatur des Hochofens etwas flüchtig. Nach Lorenz und Heusler[94]) ist die Flüchtigkeit bereits wenig über dem Schmelzpunkt schon deutlich. Moissan[95]) konnte in 10 Minuten mit einem Strom von 380 Amp. und 80 Volt etwa 400 g Metall verflüchtigen. Nach ihm soll Mangan leichter flüchtig als Ni, Fe, Cr, Mo, W und V sein[96]). Die Angaben über die Flüchtigkeit beziehen sich aber auf ein kohlenstoffhaltiges Metall. Nach Wraight[97]) findet eine Verflüchtigung von Mn bis 1700° nicht statt. Für den Siedepunkt wird eine Temperatur von 2200° angegeben. Greenwood[98]) fand dagegen mittelst eines Wannerschen Pyrometers 1900°. Als Siedetemperatur wurde dabei diejenige betrachtet, bei welcher deutliches Aufwallen des flüssigen Metalls wahrzunehmen war.

Nach Regnault[99]) ist die spezifische Wärme eines etwas siliciumhaltigen Metalls 0,1217 bei 55°, ein viel Silicium und Kohlenstoff enthaltendes Präparat gab 0,133. Die neuesten Bestimmungen von Laemmel[100]) haben für die spezifische Wärme und für die Atomwärme folgende Zahlen ergeben:

Temp.	Spez. W.	Atomwärme
— 100°	0,0979	5,38
0°	0,1072	5,90
+ 100°	0,1143	6,29
190 bis 200°	0,1214	6,68
300°	0,1309	7,20
500°	0,1652	9,09

Richards und Jackson[101]) haben für Mangan, welches zuerst auf — 188° abgekühlt war und dann rasch in ein auf 20° gehaltenes Kalorimeter gebracht wurde, eine mittlere spezifische Wärme von 0,931 cal gefunden; die entsprechende Atomwärme ist 5,11. Mangan gehorcht also nur bei gewöhnlicher Temperatur dem Dulong-Petitschen Gesetz, bei tieferen Temperaturen ist seine Atomwärme kleiner als 6, bei höheren Temperaturen steigt sie rasch auf bedeutend größere Werte.

H. v. Wartenberg[101a]) hat aus dem Hauptwinkel der Reflexion des linear polarisierten Lichtes vermittelst der Voigt-Drudeschen Spiegelmethode das Reflexionsvermögen des Mangans bestimmt. Für gelbes Licht ($\lambda = 579\ \mu\mu$) fand er:

Brechungsindex	2,49
Absorptionskoeff.	3,89
Reflexionsvermögen	63,5 %.

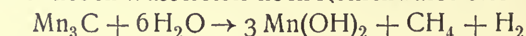
Nach Warren[102]) soll Mangan nur schwache, aber deutlich erkennbare magnetische Eigenschaften besitzen; nach anderen Angaben soll es weder magnetisch noch magnetisierbar sein. Demgegenüber ist nach Weiß und Kamerlingh Onnes[103]) das aus Amalgam im H_2-Strom bereitete Mn in pulverförmigem Zustand paramagnetisch. Schmilzt man es im elektrischen Ofen in einem Magnesiaschiffchen und im H_2-Strom, so wird es ferromagnetisch.

Gebhardt[104]) fand die spezifische magnetische Suszeptibilität des Mangans für pulverförmiges Metall $\chi \times 10^6 = +42{,}5$, Honda[105, 105a]) dagegen für einen Manganguß mit 3,4 Promille Fe wesentlich kleiner, nämlich $+10{,}6$. In naher Übereinstimmung damit bestimmte Owen[104a]) $\chi \cdot 10^6$ für Kahlbaumsches gegossenes Mangan bei Zimmertemperatur zu $+8{,}93$; dieser Wert bleibt zwischen -170^0 und $+300^0$ nahezu konstant, zeigt bei weiterem Erhitzen eine geringfügige Abnahme, bei etwa 1015^0 aber eine sprunghafte Zunahme auf $+12{,}1$, die bei Abkühlung reversibel ist. Mit steigender Feldstärke nimmt die Magnetisierung des Mangans proportional der Feldstärke zu[105a]).

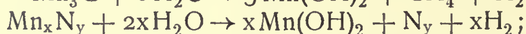
Chemische Eigenschaften.

Mangan ist ein sehr unedles, reaktionsfähiges Metall; sein chemisches Verhalten hängt aber in mancher Hinsicht von seiner Darstellungsweise ab. Während das nach dem Thermitverfahren erhaltene Metall sich unbegrenzt lange an der Luft hält[53]), oxydiert sich das nach anderen Verfahren bereitete mehr oder weniger rasch, und zwar um so schneller, je kohlenstoffreicher es ist und je feuchter und wärmer die Luft ist. Geschmolzenes, unreines Metall zerfällt infolgedessen beim Liegen an der Luft und unter Mitwirkung der Feuchtigkeit völlig zu einem braunen Pulver. Fein verteiltes und bei möglichst niedriger Temperatur dargestelltes Metall, wie man es bei der Destillation des Amalgams im Vakuum oder bei der elektrischen Zerstäubung in Argon[105 b]) erhält, ist pyrophorisch. Das aus dem Amalgam durch Erhitzen in sauerstofffreiem Wasserstoff bei schwacher Rotglut erhaltene graue, poröse Metall bleibt dagegen nach Prelinger an trockener Luft völlig unverändert.

Wasser wird von Mangan zersetzt, langsam in der Kälte, weit rascher in der Wärme; enthält das Metall Carbid oder Nitrid, so enthalten die sich entwickelnden Gase neben Wasserstoff noch Kohlenwasserstoff und Stickstoff[106]):



$$Mn_3C + 6\,H_2O \rightarrow 3\,Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2$$



$$Mn_xN_y + 2x\,H_2O \rightarrow x\,Mn(OH)_2 + N_y + xH_2;$$

Ammoniak oder Ammoniumsalze ließen sich nicht nachweisen. Wenn das durch Destillation des Amalgams erhaltene fein verteilte Mangan unter Wasser mit einem Platindraht berührt wird, so verläuft die Wasserstoffentwickelung infolge Aufhebung der Überspannung am Pt stürmisch unter Bildung von Manganhydroxyd.

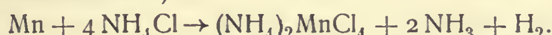
Konzentrierte Schwefelsäure greift Mangan langsam in der Kälte, leichter in der Wärme unter Entwickelung von Schwefeldioxyd an. Verdünnte Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure usw.) lösen das Metall sehr leicht unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Manganosalzen auf.

Die Lösungswärme des Mangans in verdünnter Salzsäure hängt vom physikalischen Zustande des Metalls ab. Geschmolzenes Mangan entwickelt nach Thomsen 49700 cal; Guntz und Ferée[107]) haben dagegen für pyrophorisches Mangan 53 200 cal und für calciniertes, also nicht mehr pyrophorisches, 52 800 cal gefunden. Durch Calcinierung wird somit die Lösungswärme nur um den kleinen Betrag von 400 cal verringert, der Verlust der pyrophorischen Eigenschaft ist nur von einer kleinen Energieabgabe (Oberflächenenergie?) begleitet. Dagegen besteht zwischen den Lösungswärmen des geschmolzenen, von Thomsen untersuchten und der fein verteilten, von den französischen Autoren angewandten Produkte die erheblich

größere Differenz von 3500 bez. 3100 cal. Danach müßte das geschmolzene Metall einen wesentlich stabileren Zustand besitzen. Ob die genannte Differenz aber wirklich so groß ist, wird erst dann mit Sicherheit zu sagen sein, wenn Bestimmungen von ein und demselben Autor nach gleicher Arbeitsweise an beiden Materialien ausgeführt sind.

Mit Salpetersäure erhält man neben Wasserstoff, auch N_2O und N_2, während in der Lösung neben Manganonitrat Ammoniak und wahrscheinlich kleine Mengen Nitrit vorhanden sind[108]. Konzentrierte Salpetersäure greift fein verteiltes Mangan unter Feuererscheinung an.

Das nach Guntz oder nach Prelinger dargestellte fein verteilte Mangan löst sich auch in Salmiaklösung unter Entwicklung von Wasserstoff und Freiwerden von Ammoniak[84, 117]:



$$Mn + 4\,NH_4Cl \rightarrow (NH_4)_2MnCl_4 + 2\,NH_3 + H_2.$$

Nach Prelinger und nach Schild werden durch Mangan As, Sb, Cu, Pb, Bi, Sn, Fe, Ni, Co, Cr, Cd und Zn aus ihren Salzlösungen abgeschieden[84, 118].

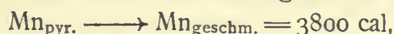
Nach Schützenberger[119]) wird Natriumbisulfit von Mangan zu Hydrosulfit reduziert.

Gegen Wasserstoff ist das Metall bei jeder Temperatur beständig[94]).

Bei gelindem Erhitzen in Fluor[109]) fängt das Mangan lebhaft zu brennen an, während die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur je nach dem Verteilungszustand mehr oder weniger energisch ist. Grob zerkleinertes Mangan wird von Fluor nur oberflächlich angegriffen, während sich pulverförmiges Metall so stark erhitzt, daß Platin in der Reaktionsmasse zum Schmelzen kommt[110]). Es bilden sich dabei MnF_2 und MnF_3.

Auch in Chlor entzündet sich Mangan, und zwar verbrennt es zu $MnCl_2$. In einem Chlorwasserstoffstrom wird es bei Dunkelrotglut in $MnCl_2$ umgewandelt. Brom und Bromwasser geben $MnBr_2$.

Bei der Verbrennung des Mangans an der Luft oder im Sauerstoff sollen sich nach Stone[111]) Spuren von Übermangansäureanhydrid bilden. Guntz und Ferée[112]) haben auch für die Verbrennungswärme Unterschiede zwischen pyrophorischem und geschmolzenem Mangan gefunden. Ersteres entwickelt bei der Umwandlung in Manganohydroxyd 98600 cal, letzteres nach Thomson nur 94800 cal. Die Umwandlungswärme wäre somit:



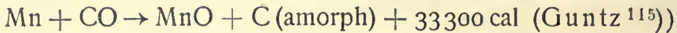
$$Mn_{pyr.} \longrightarrow Mn_{geschm.} = 3800 \text{ cal},$$

also eine Zahl, welche mit der früher bei der Lösungswärme in Salzsäure mitgeteilten nahe übereinstimmt; doch gilt auch hier das oben angeführte Bedenken gegenüber der Zuverlässigkeit dieses Zahlenwertes.

Im Stickstoffstrom beginnt das Mangan bei 1210 bis 1220° selbst bei vollkommener Abwesenheit von Sauerstoff unter starkem Erglühen und mit stark rauchender Flamme zu brennen. Größere Stücke schmelzen hierbei, brennen aber weiter, bis das Ganze in eine grauschwarze Masse übergegangen ist[88]). Es bilden sich dabei Nitride. Die Absorptionsfähigkeit für Stickstoff ist größer als beim Magnesium; dagegen absorbiert ein Gemenge von Mn und CaO im Vergleich zum Mg den Stickstoff sehr mangelhaft. Mangan absorbiert auch sehr energisch stickstoffhaltige Gase, wie z. B. Dicyan, welches hierbei, entgegen seinem Verhalten gegenüber Eisen, nicht zersetzt wird[113]).

Auch mit Schwefel verbindet sich Mangan direkt, mit Phosphor unter Feuererscheinung.

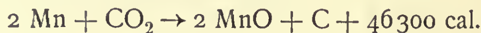
Wie schon erwähnt, ist das pyrophorische Metall weit reaktionsfähiger als das kompakte; es zersetzt z. B. Kohlenoxyd[83]), wenn es bis 350° erhitzt wird. Ist die Reaktion einmal eingeleitet, so geht sie äußerst rasch vor sich; die Masse erhitzt sich bis auf Weißglut, und es entsteht, auch bei Anwendung eines starken CO-Stromes, Unterdruck. Die Reaktion verläuft nach



$$Mn + CO \rightarrow MnO + C\,(\text{amorph}) + 33300\ \text{cal}\quad (\text{Guntz}^{115)})$$

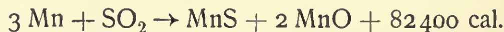
und scheint bei sehr hohen Temperaturen reversibel zu sein. Kompaktes Mangan reagiert dagegen auch bei Dunkelrotglut nicht oder sehr viel schwieriger; nach Charpy erst bei 1000° [114]).

In ähnlicher Weise zersetzt fein verteiltes Mangan auch CO_2. Nach Guntz[115, 116]) verläuft die Reaktion gemäß:



$$2\ Mn + CO_2 \rightarrow 2\ MnO + C + 46300\ \text{cal.}$$

Guntz hat ferner gefunden, daß pyrophorisches Mangan auch in Schwefeldioxyd unter Bildung von Oxyd und Sulfid lebhaft brennt. Dabei entsteht weder Mangansulfat noch -sulfit[83]):



$$3\ Mn + SO_2 \rightarrow MnS + 2\ MnO + 82400\ \text{cal.}$$

In NO_2 entzündet sich das pyrophorische Metall von selbst, das gewöhnliche bei gelindem Erhitzen; es bilden sich MnO, MnO_2 neben etwas Nitrid.

Gasförmiges BCl_3 wirkt auf schwach erhitztes pyrophorisches Mangan mit großer Heftigkeit, so daß sich ein partielles Vakuum bildet. Ist der BCl_3-Dampfstrom stark, so daß die Wärmeentwicklung sehr groß ist, so entsteht $MnCl_2$ und Manganborid; ist dagegen der Dampfstrom schwach, so scheint sich neben $MnCl_2$ freies Bor zu bilden[83, 93]).

Pyrophorisches Mangan brennt bei schwachem Erhitzen auch in gasförmigem PCl_5.

Kompaktes Mangan wirkt auf geschmolzenes KOH in einer N_2-Atmosphäre bei 662° nicht ein. Es entweicht weder Wasser noch Wasserstoff, nur wenige Milligramme des Metalles gehen während mehrerer Stunden in die Schmelze über und kommen beim Auflösen der Schmelze in Wasser als flockiger dunkelbrauner Niederschlag zum Vorschein[119a]).

Durch schmelzenden Kalk wird Mangan in Manganoxyd verwandelt; bei hoher Temperatur zersetzt es Porzellan[88, 89, 120]).

Mit geschmolzenem Kaliumchlorat bildet es Kaliumpermanganat, während mit geschmolzenem Kaliumnitrat, dessen Temperatur höher ist, sich grünes Manganat bildet, das sich durch weiteres Erhitzen in MnO_2 zersetzt.

Bei etwa 1200° verbindet sich das Silicium sehr rasch mit Mangan unter blasiger Auftreibung des Metalls. Mit Silicium bildet Mangan feste Lösungen und auch Verbindungen (siehe S. 655); im kristallinischen Mangan lösen sich bis 10 Gew.-Proz. (17,7 Atomproz.) Silicium, während festes Silicium kein Mangan löst. Dies ist eine der wenigen Ausnahmen von der Regel Tammanns, nach der das Element mit höherem Schmelzpunkt in festem Zustande mehr Atomprozente von dem Element mit niedrigerem Schmelzpunkt lösen soll, als umgekehrt[121]).

Mangan löst auch Kohlenstoff auf; der Sättigungsgrad beträgt 6,72 Proz. C und entspricht der Formel Mn_3C (vgl. S. 650); Mangan und sein Carbid geben also eine lückenlose Reihe von Mischkristallen[92]).

Antimon und Mangan sind in flüssigem Zustand vollkommen mischbar; sie bilden Verbindungen (siehe S. 646) und Mischkristalle. Mit Wismut gibt Mangan nur in beschränkten Verhältnissen feste Lösungen. Zinn bildet mit

Mangan feste Lösungen und die Verbindungen SnMn, $SnMn_2$, $SnMn_4$. Festes Mangan löst bis zu 4 Atomprozent Zinn, das aber seinerseits, wie Silicium, kein Mangan zu lösen vermag.

Mit γ-Eisen bildet Mn eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen; die Solidus- und die Liquiduskurve steigen vom Schmelzpunkt des Mangans zu dem des Eisens stetig an. Nur bei den eisenreichen Legierungen beobachtet man die α-Form des Eisens und die Umwandlungserscheinungen dieses Metalls. Auch mit Nickel bildet Mn eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, die ein Schmelzpunktminimum bei 1000° und 56 Atomprozent Mn aufweist. Dasselbe gilt für Kupfer[91]); das Minimum liegt bei 865° und entspricht ziemlich genau der Formel Cu_2Mn. Auch mit Kobalt scheint Mn Mischkristalle zu bilden.

Der Isomorphismus zwischen Mangan und den erwähnten Metallen erstreckt sich auch auf manche analog gebaute Verbindungen.

Mangan ist in siedendem Cadmium unlöslich; es mischt sich in flüssigem Zustande nicht unbeschränkt mit Silber, Aluminium und Blei. Bei der Schmelztemperatur des Mangans reicht die Mischungslücke im flüssigen Zustande für Silber von 2 bis 87, für Aluminium von 14 bis 42, für Blei von 12 bis 90 Gewichts-Proz. Mangan. Mit Aluminium bildet Mangan Verbindungen.

Mangan schmilzt ferner unter starkem Erglühen mit Platin zusammen[88]), was auf Entstehung einer sehr stabilen Verbindung deutet.

Nach Roberts-Austen (1891) löst sich Mangan schwer in Gold. Die atomare Schmelzpunktserniedrigung des Goldes bei Zusatz von Mn ist nur halb so groß als bei anderen Metallen, was darauf hindeutet, daß sich eine feste Lösung von Mn in Gold ausscheidet.

Verbindungsformen.

Mangan liefert Verbindungen von mannigfachem Typus; es vermag zwei-, drei-, vier-, sechs- und siebenwertig aufzutreten, und jeder Verbindungsform entsprechen natürlich spezifische Eigenschaften, welche Ähnlichkeiten der Manganverbindungen mit denen von anderen Elementen in derselben Verbindungsform bedingen.

In der zweiwertigen, der niedrigsten beobachteten Form, d. h. im Manganoxydul, MnO, und den entsprechenden Manganosalzen, $Mn^{II}X_2$, hat das Mangan ausgesprochen basische Eigenschaften; das Manganoxydul ähnelt in vieler Hinsicht dem Magnesiumoxyd oder dem Eisenoxydul, die auch in manchen Mineralien von ihm z. T. vertreten werden können.

Dreiwertig kommt Mangan in den dem Manganoxyd, Mn_2O_3, entsprechenden Manganiverbindungen, $Mn^{III}X_3$, vor. Das Manganoxyd spielt in diesen Verbindungen die Rolle einer schwächeren Base, etwa wie Eisenoxyd oder Chromoxyd; im Vergleich mit den Salzen dieser Sesquioxyde sind die Manganisalze aber viel unbeständiger, während umgekehrt die Chromo- und Ferroverbindungen unbeständiger sind als die Manganosalze.

Die schwach basischen Eigenschaften des Mangans in seiner dreiwertigen Verbindungsform kommen in der Hydrolyse der Manganiverbindungen zum Ausdruck; diese sind bedeutend stärker hydrolysiert als die entsprechenden Eisenverbindungen. In der Tat kennt man die Manganisalze in gelöstem Zustand nur bei Gegenwart reichlicher Mengen von Säuren, deren Anionen auf Bildung von undissoziierten oder komplexen Salzen hinwirken. Verdünnt man eine der-

artige Lösung mit Wasser, so bildet sich Manganihydroxyd oder aber ein Manganosalz und Mangandioxyd:



$$2Mn^{III} \rightarrow Mn^{II} + Mn^{IV}.$$

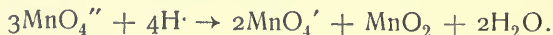
Die Möglichkeit zum Zerfall der dreiwertigen Oxydationsstufe in eine niedere und eine höhere Oxydationsstufe trägt wahrscheinlich zur Unbeständigkeit der Manganiverbindungen bei, besonders auch, weil die vierwertige Oxydationsstufe sich gewöhnlich in unlöslicher Form, als MnO_2, abscheidet.

Das Manganion $Mn^{\cdots}$ zeigt aber doch alle spezifischen Eigenschaften analoger dreiwertiger Kationen. Man kennt z. B. sowohl Manganalaune wie Manganicyanide; die Anionen der Phosphorsäure, der Fluorwasserstoffsäure, der Essigsäure, der Oxalsäure und dergl., welche ja zur Bildung undissoziierter oder komplexer Salze mit dreiwertigen Kationen sehr geneigt sind, geben auch mit dem Manganiion Verbindungen, die relativ beständig, jedenfalls am beständigsten unter den Manganiverbindungen sind. Bei Gegenwart der erwähnten Säuren lassen sich die Manganosalze durch Mangandioxyd oder Permanganat zu Manganisalzen oxydieren. Diese Oxydation der Manganosalze durch Mangandioxyd ist die Umkehrung der oben erwähnten Spaltung der Manganiverbindungen. Ob letztere sich auch in Manganoverbindungen und Permanganat, $5Mn^{III} \rightarrow 4Mn^{II} + Mn^{VII}$, spalten können, ist nicht sicher.

Die drei anderen höheren Oxydationsstufen des Mangans besitzen keinen merklich basischen Charakter mehr. Schon das vierwertige Manganion, $Mn^{::}$, ist in den wenigen löslichen Verbindungen, die man von ihm ableiten kann, immer als Bestandteil komplexer Anionen vorhanden. Die einfachen Verbindungen MnX_4 sind sehr unbeständig und wenig gut definiert, erinnern aber in ihrem Verhalten an die Verbindungen anderer vierwertiger Metalle, wie Zinn und Blei. In dem Oxyd MnO_2, der beständigsten Verbindung des vierwertigen Mangans, ist der saure Charakter, wenn auch schwach, so doch deutlich entwickelt, da das Mangandioxyd mit den Alkalien und den Erdalkalien Salze, die Manganite, zu geben vermag.

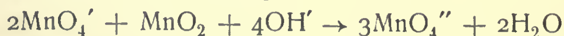
Vom sechs- und siebenwertigen Mangan sind außer den Sauerstoffverbindungen und deren Abkömmlingen keine weiteren Verbindungen mit negativen Anionen bekannt. Die Oxyde MnO_3 und Mn_2O_7 sind ausgesprochene Säureanhydride, von welchen sich gut definierte Salze, die Manganate, X_2MnO_4, und die Permanganate, $XMnO_4$, ableiten.

Die sechswertige Oxydationsstufe hat, wie die dreiwertige, die Tendenz, sich in eine höhere (siebenwertige) und in eine niedere (vierwertige) Stufe zu spalten. So gehen die Manganate in saurer Lösung in Permanganate und Mangandioxyd über. Die Reaktionsgleichung lautet:



$$3MnO_4'' + 4H^{\cdot} \rightarrow 2MnO_4' + MnO_2 + 2H_2O.$$

Diese Umwandlung verbraucht, wie man sieht, Wasserstoffion und tritt darum nur in saurer Lösung ein. Ob sie in alkalischer Lösung umkehrbar ist, etwa nach der Gleichung:



$$2MnO_4' + MnO_2 + 4OH' \rightarrow 3MnO_4'' + 2H_2O$$

ist ebenfalls noch nicht sichergestellt.

Die höheren Oxydationsstufen des Mangans sind Oxydationsmittel, die beim Erwärmen mit Säuren unter Sauerstoffabgabe (oder Halogenabscheidung) schließlich in die unterste Oxydationsstufe übergeführt werden. Schon aus

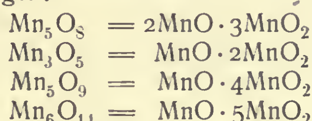
$MnCl_3$ kann man bei schwachem Erwärmen Chlor entwickeln, wobei $MnCl_2$ entsteht.

Während in saurer Lösung die zweiwertige Oxydationsstufe des Mangans als die beständigste Verbindungsform erscheint, ist dies in alkalischer Lösung nicht mehr der Fall. Schon durch den Sauerstoff der Luft wird Manganoxydulhydrat, auch bei Abwesenheit von Alkali, zu hydratischem Mn_2O_3 und Mn_3O_4 oxydiert; bei Gegenwart von Magnesia oder Kalk bilden sich durch Luft, besonders leicht bei etwas erhöhter Temperatur, die entsprechenden Manganite, und beim Glühen mit Alkali an der Luft gehen alle niederen Manganoxyde in grünes Manganat über.

Außer den Oxyden des Mangans, die den erwähnten Oxydationsstufen entsprechen — MnO, Mn_2O_3, MnO_2, MnO_3, Mn_2O_7 — sind noch andere Sauerstoffverbindungen bekannt, die als Mischformen aufgefaßt werden müssen.

Analog dem Eisen und dem Kobalt gibt Mangan ein gut definiertes Oxyd Mn_3O_4, das in der Natur als Hausmannit vorkommt und als eine Verbindung des Manganooxyds mit Manganioxyd oder mit Mangandioxyd, $MnO \cdot Mn_2O_3$ oder $2MnO \cdot MnO_2$, anzusehen ist. Salze, welche diesem Oxyd entsprechen, sind nicht bekannt; bei der Einwirkung von Säuren auf das Oxyd erhält man je nach deren Natur und Konzentration bald Manganosalz und Mangandioxyd, bald eine Mischung von Mangano- und Manganisalz.

Andere, der Formel nach zwischen Mn_2O_3 und MnO_2 liegende Manganoxyde werden gewöhnlich als Manganomanganite aufgefaßt. Beschrieben sind z. B. die Verbindungen:



$$\begin{aligned} Mn_5O_8 &= 2MnO \cdot 3MnO_2 \\ Mn_3O_5 &= MnO \cdot 2MnO_2 \\ Mn_5O_9 &= MnO \cdot 4MnO_2 \\ Mn_6O_{11} &= MnO \cdot 5MnO_2 \end{aligned}$$

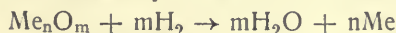
neben anderen noch komplizierteren oder wasserhaltigen.

Auch ein Oxyd MnO_4 findet in der Literatur Erwähnung; seine Existenz ist aber sehr zweifelhaft[122, 123]).

Reduktion der verschiedenen Oxyde durch Wasserstoff.

Die Oxyde des Mangans haben natürlich eine sehr verschiedene Beständigkeit; die verschiedenen Dissoziationsspannungen der einzelnen Oxyde sind zahlenmäßig z. T. noch nicht bekannt, doch liegt eine vergleichende Untersuchung von Glaser über die Reduktion der verschiedenen Manganoxyde durch Wasserstoff vor[124]), welche uns wenigstens einigermaßen über ihre Beständigkeit orientiert.

Die Reduktion eines Metalloxyds nach der Gleichung:



$$Me_nO_m + mH_2 \rightarrow mH_2O + nMe$$

wird eintreten, wenn die freie Energie der Wasserbildung diejenige der Bildung des Metalloxyds übertrifft. Da bei niederer Temperatur die Dissoziationsspannungen außerordentlich gering oder die chemischen Widerstände zu groß sind, so wird erst bei höherer Temperatur die Reduktionsgeschwindigkeit einen meßbaren Wert erreichen. Glaser hat die Temperaturen ermittelt, bei denen die Reduktion eben beginnt.

Die höchsten Oxydationsstufen des Mangans, die Anhydride der Mangan- und Übermangansäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder gasförmig sind, eignen sich, ihrer Unbeständigkeit wegen, zu einer solchen Unter-

suchung überhaupt nicht. Dagegen läßt sich das Reduktionsgebiet des Kaliumpermanganats sehr gut bestimmen. Beim Erhitzen auf 135^0 im Wasserstoffstrom ist kein Gewichtsverlust zu bemerken; bei 142^0 beginnt die Reduktion. Rasches Erhitzen auf 180^0 verursacht explosionsartige Zersetzung des Permanganats, was wohl daher kommt, daß die Reaktionswärme, die bei der Wasserbildung frei wird, die Temperatur des Oxyds bedeutend erhöht, so daß augenblicklich Sauerstoff abgespalten wird. Geht man allmählich mit der Temperatur in die Höhe, so kann man den Reduktionsverlauf gut verfolgen. So war z. B.

nach	1	stündigem	Erhitzen	bei	135^0	der	Gewichtsverlust	0 Proz.
„	$1\frac{1}{4}$	„	„	„	142^0	„	„	1,05 „
„	1	„	„	„	160^0	„	„	2,20 „
„	1	„	„	„	160^0	„	„	4,39 „
„	$1\frac{1}{4}$	„	„	„	170^0	„	„	5,70 „
„	2	„	„	„	170^0	„	„	8,50 „
„	$2\frac{1}{2}$	„	„	„	160^0	„	„	9,39 „
„	1	„	„	„	160^0	„	„	9,44 „

Der höchste gefundene Gewichtsverlust entspricht der Gleichung:



$$2KMnO_4 + 3H_2 \rightarrow 2KOH + 2MnO_2 + 2H_2O.$$

Bei 183^0 beginnt dann die Reduktion des gebildeten Mangandioxyds, die in derselben Weise verläuft wie diejenige des aus dem Nitrat bereiteten MnO_2 oder des natürlich vorkommenden Pyrolusits.

Nach	2	stündigem	Erhitzen	von	MnO_2 bei 183^0	Gewichtsverlust	0,87 Proz.
„	2	„	„	„	„ 198^0	„	1,45 „
„	2	„	„	„	„ 205^0	„	7,93 „
„	$1\frac{1}{2}$	„	„	„	„ 180^0	„	8,73 „
„	1	„	„	„	„ 200^0	„	9,78 „
„	$1\frac{1}{4}$	„	„	„	„ 203^0	„	konstant.

Das so gebildete Oxyd ist Mn_2O_3, dessen weitere Reduktion von 230^0 an erfolgt und zu hellgelbem Mn_3O_4 führt.

Nach	$3\frac{1}{2}$	stündigem	Erhitzen	von	Mn_2O_3 bei 233^0	Gewichtsverlust	2,18 Proz.
„	1	„	„	„	„ 278^0	„	3,24 „

Die Formel erfordert einen Verlust von 3,37 Proz.

Die Reduktion zu Oxydul beginnt erst bei 296^0. Nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 300^0 hatte das Mn_3O_4 3,31 Proz. verloren, nach weiterem Erhitzen auf 393^0 während weiterer 2 Stunden war der Gewichtsverlust auf 4,50 Proz. gestiegen und die Masse graugrün geworden. Einstündiges Erhitzen auf 590^0 brachte den Verlust auf 5,77 Proz., zweistündiges bei 710 bis 719^0 auf 7,08, während die Formel 6,99 erfordert. Die Masse war hellgrün geworden und zusammengesintert.

Das Oxydul wurde in einem Magnesiaröhrchen auf mindestens 1200^0 erhitzt, ohne daß sich sein Aussehen änderte. Als die Temperatur bis zum Schmelzen des Platinheizdrahtes erhöht wurde, erhielt man eine graue Masse, die in verdünnter Schwefelsäure lebhaft Wasserstoff entwickelte. Es ist also möglich, wenn man die Temperatur genügend steigert, Manganoxydul im Wasserstoffstrom zu metallischem Mangan oder zu einer noch unbekannten, niedrigeren Oxydationsstufe zu reduzieren. Nach Glaser ist ersteres wahr-

scheinlicher, da das metallische Mangan auch aus wässeriger Lösung elektrolytisch abgeschieden werden kann.

Die verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans haben von Stufe zu Stufe einen verschiedenen Sauerstoffdruck; erst wird die höchste, dann bei einer höheren Temperatur die nächst tiefere Stufe reduziert und so weiter bis zum Metall. Man hat es also mit einer stufenweisen Dissoziation zu tun, ähnlich wie bei kristallwasserhaltigen Salzen. In der folgenden Tabelle sind die Temperaturen der Zersetzung der Manganoxyde durch Wasserstoff im Vergleich mit denen der entsprechenden Oxyde verwandter Metalle angegeben.

	Mn	Fe	Co	Ni
RO_2	185°	—	—	—
R_2O_3	230°	287°	182°	188°
R_3O_4	296°	305°	207°	198°
RO	etwa 1300°	etwa 370°	228°	230°.

Stellung im periodischen System.

Die Fähigkeit des Mangans, in einer so großen Zahl von Verbindungsformen aufzutreten, deren jede einer Verbindungsreihe entspricht, hängt mit seiner Stellung im natürlichen System der Elemente zusammen.

Mangan gehört zur 7. Gruppe des periodischen Systems, und zwar ist es ein Glied der ersten großen Periode. Es folgt dem Chrom und steht vor dem Eisen; es entspricht also dem Brom, gerade wie das Chrom dem Selen. Die nächst höheren Homologen des Chroms, des Selens, des Broms und des Eisens der zweiten großen Periode sind bekannt, das des Mangans, welches den Übergang von Molybdän zum Ruthen bilden würde, fehlt noch. Das Mangan ist deshalb in der 7. Gruppe der einzige Vertreter der paaren Reihen. Die Entdeckung des höheren wahren Analogons des Mangans hätte das größte Interesse; sein Atomgewicht sollte etwa 100 betragen und in Anbetracht dessen, daß Eisen immer neben Mangan vorkommt, könnte es möglich sein, daß das fragliche Element, das „Ekamangan", mit Ruthen vergesellschaftet zu finden wäre.

Das chemische Verhalten des Mangans entspricht vollkommen seiner Stellung im periodischen System. Wenn wir in erster Linie seine höchste Verbindungsform betrachten, so sehen wir, daß es zur 7. Gruppe gehören muß, da für die Elemente dieser Gruppe die höchste Oxydform R_2O_7 sowie das entsprechende Hydrat HRO_4 und die Salze $MeRO_4$ charakteristisch sind. Kaliumpermanganat entspricht vollkommen dem Kaliumperchlorat; beide Salze haben dieselbe Kristallform, ihre spezifischen Volume und Gewichte sind einander sehr nahe gleich. Die entsprechenden Säuren sind in Wasser löslich, flüchtig und besitzen stark oxydierende Eigenschaften; beide zeichnen sich durch die geringe Löslichkeit ihrer Silbersalze, $AgMnO_4$ und $AgClO_4$, aus. Die Ähnlichkeit, die sie aufweisen, ist sogar größer als jene zwischen Chromsäure und Schwefelsäure, während die Unterschiede nicht größer sind als die, welche auch zwischen anderen sehr nahe analogen Verbindungen, wie Schwefelsäure und Tellursäure, bestehen.

In Anbetracht dessen, daß Mangan die Oxydationsstufe MnO_3 bildet, welche den Trioxyden des Schwefels und des Chroms analog ist, und in Rücksicht auf die Isomorphie von Kaliumsulfat, K_2SO_4, und Kaliummanganat, K_2MnO_4, wurde gelegentlich das Kaliumpermanganat als Analogon des Kalium-

persulfats aufgefaßt. Die Übermangansäure hat aber mit der Überschwefelsäure nichts gemeinsam; ihre Molekulargewichte in Lösung entsprechen sich nicht, die eine hat die Formel $HMnO_4$, die andere die Doppelformel $H_2S_2O_8$ [125]); chemisch unterscheiden sie sich sehr bedeutend, da die Überschwefelsäure als ein Derivat des Wasserstoffsuperoxyds zu betrachten ist [126]).

Wenn wir andererseits die niedrigen Oxydationsstufen und das metallische Mangan ins Auge fassen, so sehen wir, daß das Mangan mit den Halogenen keine Ähnlichkeit mehr besitzt, was ja auch leicht verständlich erscheint. Mangan bildet ja nicht den Schluß der Periode, welche mit Kalium anfängt; diese endigt vielmehr mit einem echten Halogen, mit dem Brom. Die echten Homologen der Elemente der kleinen Perioden befinden sich an den beiden Enden der größeren; die mittleren Elemente der letzteren, also im Falle der ersten großen Periode die von Titan bis Germanium, haben eine Übergangsfunktion und zeigen infolgedessen in den niedrigwertigen Formen große Ähnlichkeit unter sich. Nur in ihrer Grenzform kommt, dem Periodizitätsgesetz gemäß, die Ähnlichkeit mit den typischen Elementen zum Vorschein.

Mangan ist dementsprechend als Metall dem Chrom, Eisen, Kobalt usw. sehr ähnlich; eine sehr ausgesprochene Analogie findet sich auch unter den Verbindungen der erwähnten Elemente in der zwei- und dreiwertigen Oxydationsstufe. Es wurde schon oben auf die Tatsache hingewiesen, daß Mangan mit Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer lückenlose Reihen von Mischkristallen gibt, eine Tatsache, welche die Ähnlichkeit zwischen Elementen viel besser beweist als der Isomorphismus von analog zusammengesetzten Verbindungen.

Elektrochemisches Verhalten des metallischen Mangans.

Über das elektromotorische Verhalten des metallischen Mangans ist sehr wenig bekannt; eine systematische Untersuchung über die Bedingungen, unter denen das Metall mit der einen oder andern Wertigkeit in Lösung geht, ist noch nicht vorhanden, obschon sie großes theoretisches Interesse bieten würde.

Über das gegenseitige elektrochemische Verhalten der verschiedenen Oxydationsstufen ist manches bekannt, was in den betreffenden Abschnitten Erwähnung finden wird.

Aus dem chemischen Verhalten geht hervor, daß Mangan eines der reaktionsfähigeren Metalle ist und eine große Affinität zu fast allen Metalloiden besitzt. Es hat folglich auch eine ziemlich hohe elektrolytische Lösungstension, und zwar sowohl den wässerigen Lösungen als auch den für die Hüttenprozesse in Betracht kommenden Schmelzflüssen gegenüber. In der Metallurgie kann es deshalb als gutes Entschweflungsmittel für Roheisen angewandt werden. Die Erfahrung hat gelehrt, daß Mangan von elektropositiven Metallen aus sehr konzentrierten Lösungen und bei hoher Stromdichte metallisch abgeschieden werden kann, also gewissermaßen einen Übergang von den stärksten elektropositiven Metallen zu den mittelstarken darstellt.

Gelegentlich seiner bekannten Versuche fand B. Neumann [127]), daß metallisches Mangan, auch das elektrolytisch niedergeschlagene, sehr schwankende Potentialwerte gibt. Er erzielte dagegen bessere Resultate mit elektrolytischem Amalgam, welches so konzentriert war, daß es sich nur noch träge bewegte. Er fand bei Zimmertemperatur unter Gegenschaltung einer Normalkalomelelektrode folgende Werte der EMK:

Mn_xHg	$Mn(NO_3)_2$	indiff. Elektrolyt	KCl,	Hg_2Cl_2	Hg	1,120 Volt.
—	0,5 mol.	1,0	1,0		+	
Mn_xHg	$MnSO_4$	indiff. Elektrolyt	KCl,	Hg_2Cl_2	Hg	1,375 Volt.
—	0,5 mol.	1,0	1,0		+	
Mn_xHg	$MnCl_2$	indiff. Elektrolyt	KCl,	Hg_2Cl_2	Hg	1,384 Volt.
—	0,5 mol.	1,0	1,0		+	

Das Potential des Mangans in der 0,5 mol. $Mn(NO_3)_2$-Lösung war etwa 0,25 Volt weniger negativ, d. h. edler, als in den beiden anderen Lösungen. Wollte man diese Differenz auf Verschiedenheiten der Ionenkonzentration und des Ionisationsgrades zurückführen, so müßte man folgern, daß die Manganoionenkonzentration in der Nitratlösung etwa 10^8 mal so groß ist wie in den beiden anderen Lösungen. Um diesen ganz unwahrscheinlichen Schluß zu vermeiden, wird man annehmen müssen, daß die Messung in der Nitratlösung durch sekundäre Reaktionen, z. B. Einwirkung des Nitrations auf das Metall, beeinflußt war und bei der Schätzung des reversiblen Manganpotentials ausgeschaltet werden muß. Zur Berechnung des Normalpotentials aus den beiden anderen, nur um 0,01 Volt von einander abweichenden Messungen wäre die Kenntnis der Manganoionenkonzentration in den angewandten Lösungen erforderlich. Da über diese nichts Näheres bekannt ist, muß man sich mit einer rohen Schätzung begnügen. Wir setzen

Mn	$Mn^{\cdot\cdot}$	KCl,	Hg_2Cl_2	Hg	1,3 Volt
—	1,0	1,0		+	

und dementsprechend das Normalpotential auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen

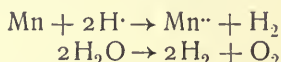
$$_0\varepsilon_h = -\mathbf{1,0}\ \text{Volt.}$$

Einige weitere Potentialmessungen an metallischem Mangan siehe bei Lorenz und Hostelet[129]) (nach O. H. Weber) und bei Muthmann und Fraunberger[130]). Da bei fast allen diesen Messungen die $Mn^{\cdot\cdot}$-Konzentration der Elektrolyte nicht definiert war, möge hier von einer Wiedergabe der Ergebnisse abgesehen werden.

Nach Muthmann und Fraunberger verhält sich Mangan im allgemeinen dem Zink analog; es gehört zu den Metallen von unveränderlichem Potential und soll nicht passivierbar sein. W. J. Müller glaubt dagegen, daß Mangan eine außerordentlich labile Passivität besitzt, die sich am besten zeigt, wenn es als Anode in phosphorsauren Lösungen benützt wird[131]). Bei genügend hoher Stromdichte (0,075 bis 0,15 Amp./cm^2) geht es in schwach saurer Natriumphosphatlösung dreiwertig als Manganiphosphat in Lösung; gleichzeitig entwickelt sich Sauerstoff. Beobachtet man das Amperemeter oder die EMK der Manganelektrode nach der Fuchsschen Methode am Elektrometer, so sieht man, daß Pulsationen einsetzen. Gleichzeitig mit dem niedrigsten Wert der EMK entwickelt sich stürmisch Wasserstoff an der Elektrode; diese Entwicklung hört dann wieder auf, und das entweichende Gas enthält Sauerstoff und Wasserstoff, was durch Verpuffen gezeigt werden kann[132]).

Über die erwähnte Wasserstoffentwicklung an der Anode geben uns einige neue Versuche von Kuessner genügende Auskunft[133]). Bei Anwendung einer Mangananode in neutralen K_2SO_4- und KCl-Lösungen besteht nach Kuessner die Gesamtwirkung des elektrischen Stromes darin, daß eine gewisse Menge Mangan aus dem metallischen Zustand in zwei-

wertige Ionen übergeführt wird; außerdem wird anodisch gleichzeitig Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt, während an der Platinkathode sich eine der hindurchgesandten Elektrizitätsmenge äquivalente Wasserstoffmenge abscheidet. Das schließliche Ergebnis der anodischen und kathodischen Vorgänge läßt sich also als die Summe der beiden Vorgänge:



$$Mn + 2H^{\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + H_2$$
$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

darstellen, die sich jede in verschiedenem Maße abspielen. Die Gesamtmenge des entwickelten Wasserstoffs muß aber der Summe von gelöstem Mangan und entwickeltem Sauerstoff äquivalent sein.

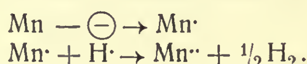
Was den Mechanismus der anodischen Reaktionen anbelangt, so kann man sich zunächst denken, daß sich in erster Linie der Vorgang:



$$Mn - 2\ominus \rightarrow Mn^{\cdot\cdot}$$

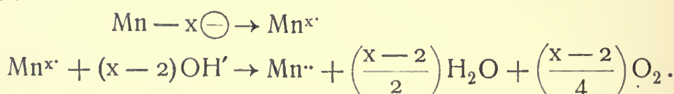
abspielt und daneben andere Reaktionen, die die Wasserstoff- und die Sauerstoffentwicklung hervorbringen.

Die in der Zeiteinheit anodisch entwickelten Wasserstoffmengen sind aber untereinander keineswegs gleich, sondern stehen mit der Stromstärke und -dichte in gewissem Zusammenhang. Es erscheint deshalb zum mindesten sehr unwahrscheinlich, daß der Wasserstoff von einer freiwilligen Auflösung des Mangans herrührt, so daß nur die Annahme der primären Bildung von einwertigen Manganionen und deren Umsetzung mit den $H^{\cdot}$-Ionen der Lösung zu zweiwertigen Ionen und Wasserstoff übrig bleibt. An der Anode werden sich also auch die beiden Vorgänge abspielen:



$$Mn - \ominus \rightarrow Mn^{\cdot}$$
$$Mn^{\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + \tfrac{1}{2}H_2.$$

Andererseits wächst die prozentische Menge des anodisch entwickelten Sauerstoffs nicht mit der Stromdichte, sondern nimmt ab. An eine primäre Entladung von OH'-Ionen ist somit nicht zu denken, vielmehr erscheint die Möglichkeit wahrscheinlich, daß sich vorübergehend hochwertige Manganionen bilden, die sich alsbald unter Sauerstoffentwicklung in zweiwertige Ionen umsetzen. An der Anode werden also noch die beiden weiteren Vorgänge stattfinden:



$$Mn - x\ominus \rightarrow Mn^{x\cdot}$$
$$Mn^{x\cdot} + (x-2)OH' \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + \left(\frac{x-2}{2}\right)H_2O + \left(\frac{x-2}{4}\right)O_2.$$

Das Potential einer Manganande wurde in einer 0,5 nK_2SO_4-Lösung bei einer Stromdichte von etwa 50 Milliampere/cm² gegenüber einer Normal-Wasserstoffelektrode anfangs zu —0,559 Volt gefunden; es rückte allmählich zu schwächer negativen Werten, betrug aber z. B. nach 33 Minuten noch —0,4 Volt. Daraus geht ebenfalls hervor, daß die primäre Abscheidung von OH'-Ionen nicht die Sauerstoff entwickelnde Reaktion sein kann, denn hierzu wäre wenigstens ein Potentialsprung von + 1,62 Volt gegenüber der H_2-Elektrode nötig.

Wenn man weiter bedenkt, daß das Potential einer H_2-Elektrode in neutraler Lösung um 0,4 Volt niedriger als in saurer Lösung ist, so muß man folgern, daß das Mangan auch in neutraler Lösung bei der obigen Stromdichte mit einer Platinelektrode ein wirksames, stromlieferndes Element

bilden könnte. Für die Gesamtheit der durch die anodischen und kathodischen Vorgänge geschaffenen Veränderungen ist also eine Zufuhr von freier Energie nicht nötig.

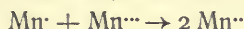
Die für die Sauerstoffentwicklung aus Wasser erforderliche Energiemenge muß demnach durch die Ionisierung des Mangans zu einem höherwertigen Ion geliefert werden. Aus den Potentialwerten folgert Kuessner, daß die anodische O_2-Entwicklung durch die vorübergehende Bildung von dreiwertigen Manganionen bedingt ist.

Um ein Bild der Verhältnisse zu geben, seien die Versuchsergebnisse Kuessners tabellarisch wiedergegeben.

Elektrolyt	Dauer in Stunden	Stromstärke Milliamp.	Annähernde Stromdichte Milliamp./cm²	Abnahme der Mangananode	Entwickelter H_2	Entwickelter O_2	Voltameter Cu	In Lösung gegangene Mn-Menge mg als			Bruchteile der gesamten Elektrizitätsmenge in Prozent gebunden an			Summe der Bruchteile in Prozenten
				mg	ccm	ccm	mg	$Mn^{\cdot}$	$Mn^{\cdot\cdot\cdot}$	$Mn^{\cdot\cdot}$	$Mn^{\cdot}$	$Mn^{\cdot\cdot\cdot}$	$Mn^{\cdot\cdot}$	
n KCl	3	20	12,5	51,2	2,02	1,73	64,3	9,9	17,0	24,3	8,9	45,7	43,7	98,3
	1,5	40	25	52,7	2,01	1,00	61,5	9,9	9,8	33,0	9,3	27,6	62,0	98,9
	1,5	100	70	177,3	7,50	2,50	195,6	36,8	24,0	116,5	10,9	21,3	69,1	101,3
0,5 n K_2SO_4	3	40	80	124,3	3,81	1,03	137,3	18,7	10,1	95,5	7,9	12,8	80,5	101,2
	0,38	160	85	59,6	1,89	1,54	73,7	9,3	15,1	35,2	7,3	35,6	55,2	98,1
	1,25	180	100	227,6	8,47	1,95	272,3	41,6	19,2	166,8	8,8	12,2	71,2	92,2
	1,75	180	100	347,8	12,7	4,1	374,4	62,4	40,3	245,1	9,6	18,7	76,0	104,3

Zusammenfassend kann man sagen: In neutralen K_2SO_4- und KCl-Lösungen geht das Mangan anodisch gleichzeitig ein-, zwei- und dreiwertig in Lösung. Die ein- und die dreiwertigen Ionen setzen sich aber mit den Ionen des Wassers um, die ersteren mit den $H^{\cdot}$-Ionen, die letzteren mit den OH'-Ionen, unter Bildung von zweiwertigen Manganionen und gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff.

Es ist wohl nicht auszuschließen, daß sich auch die Umsetzung:



$$Mn^{\cdot} + Mn^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow 2\,Mn^{\cdot\cdot}$$

vollzieht, doch ist es nicht möglich zu entscheiden, ob sich die zweiwertigen Manganionen nur sekundär oder wenigstens zum Teil primär bilden.

In halbnormaler K_2SO_4-Lösung, die schwach alkalisch (0,01 bis 0,1 n) durch KOH sind, verlaufen die anodischen Vorgänge nicht wesentlich anders als in den neutralen Lösungen; der einzige qualitative Unterschied ist der, daß sich sofort beim Stromschluß Manganohydroxyd abscheidet. Das Verhältnis zwischen den in den verschiedenen Wertigkeitsstufen gelösten Manganmengen verschiebt sich gegenüber dem in neutralen Lösungen etwas, und zwar werden die zur Bildung von ein- und dreiwertigen Manganionen verbrauchten Bruchteile der gesamten Elektrizitätsmenge etwas kleiner.

Der Sachverhalt ändert sich dagegen wesentlich beim Übergang zu stärker alkalischen Lösungen; der Manganniederschlag enthält dann wechselnde Mengen von zwei- und vierwertigem Mangan; das entweichende

Gas besteht auch hier aus Wasserstoff und Sauerstoff. Mit steigender Konzentration der OH′-Ionen wird aber im Gegensatz zu den Erscheinungen in neutraler Lösung das Einzelpotential der Mangananode rasch positiver und erreicht bald denjenigen Wert, bei dem eine primäre Sauerstoffentwicklung stattfinden kann. Es läßt sich aber nicht entscheiden, ob der Sauerstoff ganz oder teilweise primär oder sekundär entwickelt wird, denn es ist nicht auszuschließen, daß dreiwertige Manganionen sich in zweiwertige und Sauerstoff umwandeln, oder auch, daß beliebige, intermediär gebildete hochwertige Manganionen in zwei- oder vierwertige Ionen und Sauerstoff übergehen.

Nimmt man an, daß der Sauerstoff primär gebildet sei und daß der Wasserstoff den primär gebildeten einwertigen Manganionen entspricht, so kann man aus der im Voltameter niedergeschlagenen Kupfermenge und aus dem Gewichtsverlust der Mangananode die Bruchteile der gesamten Elektrizitätsmenge bestimmen, die an Mn˙, Mn˙˙, Mn∷ und O_2 gebunden wurden.

Elektrolyt 0,5 n K_2SO_4 +	Dauer in Stunden	Stromstärke Milliamp.	Stromdichte Milliamp./cm²	Bruchteile in Proz. der gesamten Elektrizitätsmenge gebunden an			
				Mn˙	Mn∷	Mn˙˙	O_2
0,2 n KOH	2	114	125	10,1	31,4	54,5	4,0
0,2 „ „	1	165	125	9,4	13,0	75,0	2,6
0,3 „ „	1,5	169	190	4,4	54,5	10,2	30,9
0,4 „ „	0,7	180	200	1,0	39,1	4,2	55,7
0,4 „ „	0,9	181	130	1,6	43,0	10,9	44,5

Mit steigender Alkalität scheint, von einigen erheblichen Schwankungen abgesehen, der Prozentgehalt an vierwertigem Mangan und an Sauerstoff zuzunehmen. Bei noch höheren Laugenkonzentrationen tritt die Bildung von Permanganat hinzu, und die Sauerstoffentwicklung nimmt gegenüber den anderen Vorgängen immer mehr überhand. In allen Fällen ist geringe Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Die Gewichtsverluste der Mangananode werden immer kleiner, einmal, weil der größte Teil der Elektrizitätsmenge an Sauerstoff gebunden wird, dann aber auch wegen der steigenden Wertigkeit des Mangans.

In bezug auf die Frage nach der Passivität des Mangans hat W. J. Müller[134]) außer den schon erwähnten weitere Versuche angestellt. Er bestimmte die EMK einer Manganelektrode, welche anodisch mit steigender und fallender Stromstärke polarisiert wurde, gegen eine Platinelektrode in gesättigter Lösung von Chromsäure in normaler Schwefelsäure.

Eine Veränderung der Elektrode während der Elektrolyse ist nicht anzunehmen, wenn die Stromstärke-Spannungskurven bei abnehmendem Strom annähernd auf demselben Wege verlaufen wie bei zunehmendem; ist der Weg ein anderer, so ist anomale Polarisation vorhanden. Versuche in neutralen Natriumsulfatlösungen verschiedener Konzentration ergaben, daß die Polarisation eine vollständig normale ist, d. h. daß die Stromstärke-Spannungskurven bei steigender und sinkender Polarisation den gleichen Verlauf nehmen. So wurden z. B. bei Anwendung einer etwa 0,02 n Na_2SO_4-Lösung die folgenden Werte gefunden:

I	0	0,7	6	10	6	0,7	0
V	2,475	2,320	2,284	2,239	2,275	2,326	2,475

I bedeutet die Stromstärke in Milliamp. und gleichzeitig die Stromdichte auf 1 cm^2, V das gegen die Vergleichselektrode gemessene Potential der Elektrode in Volt.

In alkalischen Na_2SO_4-Lösungen zeigte Mangan dagegen anomale Polarisation, wenn die Konzentration der NaOH über 0,01 n lag; diese anomale Polarisation brauchte zu ihrer Ausbildung eine bestimmte Zeit. So wurde z. B. gefunden:

Lösung	0,1 n Na_2SO_4	I	0	0,15	0,7	6,5	0,1		
	0,05 n NaOH	V	2,465	2,357	1,721	2,212	2,619		
Lösung	0,01 n Na_2SO_4	I	0	0,6	6	9	6	0,6	0
	0,005 n NaOH	V	2,463	2,370	2,210	2,227	2,312	2,421	2,564

Bei geringen Stromstärken wurden in den konzentrierten Lösungen (1 n Na_2SO_4, 0,5 n NaOH; 1 n Na_2SO_4, 5 n NaOH) nur Gasblasen und eine braune Schicht (MnO_2?) beobachtet; bei höheren, von 3 Milliampere an, sah man neben der Sauerstoffentwicklung violette Schlieren herabsinken, die sich in der alkalischen Flüssigkeit grün färbten, also aus Permanganat bestanden und in Manganat übergingen.

In neutralen NaH_2PO_4-Lösungen wurden nur in der $^1/_{100}$ molaren Lösung normale Polarisationserscheinungen beobachtet, ebenso in allen mit H_3PO_4 angesäuerten Lösungen, während sich in alkalischen Lösungen wieder anomale Polarisation zeigte. Bei höheren Stromdichten wurde auch in diesem Falle die Bildung von violetten Schlieren beobachtet.

Während der normalen Polarisation geht nach Müller das Metall mit seiner kleinsten Wertigkeit in Lösung, bei anomaler dagegen sind Passivitätsphänomene anzunehmen. Bekanntlich sucht W. J. Müller die Passivitätserscheinungen bei Metallen durch eine Änderung in ihrer Wertigkeitsstufe zu erklären. Bei Mangan wäre die aktive Modifikation die beständigere, die andere würde einen Zwangszustand darstellen. Welche Wertigkeit man dem passiven Mangan beilegen soll, weiß Müller nicht anzugeben, weil das Verhalten sehr von der Stromdichte abhängt.

Hervorzuheben ist der große passivierende Einfluß, den ganz geringe Mengen von OH′-Ionen ausüben, während schon die geringsten Mengen von H·-Ionen genügen, um das Metall aktiv zu halten.

Ein anodisch stark polarisierendes Lösungsmittel, das möglichst wenig H·-Ionen enthält, muß das wasserzersetzende Mangan spontan passivieren. In der Tat hat Müller gefunden, daß Mangan in einem Gemisch von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure spontan passiv wird; es ist darin nicht löslich und zeigt am Elektrometer ein edles Potential.

Physiologisches Verhalten [6, 135–141]).

Wie bereits S. 612 erwähnt wurde, sind Manganverbindungen in zahlreichen Pflanzen zu finden. Es hat sich gezeigt, daß viele pflanzliche Enzyme mit Oxydasenwirkung Mangan enthalten, und die Oxyde des Mangans scheinen auf diese Fermente aktivierend zu wirken. Durch ihre Fähigkeit zum Wertigkeitswechsel ist ja eine sauerstoffübertragende Wirkung der Manganoxyde leicht zu erklären. Nach Bertrand ist die oxydierende Wirkung der Laccase der

Menge des anwesenden Mangans proportional. Allerdings scheint das Mangan nicht bei allen Oxydasewirkungen unbedingt erforderlich zu sein, denn die aus Medicago sativa isolierte Laccase enthält nur Spuren oder gar kein Mangan.

Mangan scheint im Ackerbau eine wichtige Rolle zu spielen. Bei Düngung mit $MnSO_4$ wird die Ernte stark erhöht; so z. B. wurde bei Mais eine Erhöhung von 26 Proz. (Bertrand), bei Reis von 42 Proz. (Aso) beobachtet. Die Wirkung des Mangans scheint auch hier eine katalytische (katalytischer Dünger) und an die Wirkung mancher Oxydasen gebunden zu sein.

Auch die alkoholische Gärung wird durch die Anwesenheit von Mangan erregt; die Zersetzung des Zuckers ist vollständiger, die gebildeten Mengen von Alkohol, Glyzerin, Essigsäure sind größer, die Gärung vollzieht sich in kürzerer Zeit. Für die Alterung des Weines soll die Anwesenheit von Mangan ebenfalls von Wichtigkeit sein.

Mit der pflanzlichen Nahrung gelangt das Mangan auch in den menschlichen Körper, wird aber im Kot vollständig ausgeschieden.

Manganvergiftungen (Manganismus) treten nur bei fortgesetzter Resorption von Manganverbindungen durch die Atmungsorgane ein. Erkrankungen dieser Art sollen bei Arbeitern in Braunsteinmühlen beobachtet worden sein. Sie äußerten sich in einer Reihe von Beschwerden (hauptsächlich infolge Erkrankung der Verdauungsorgane) und besonders in nervösen Störungen zum Teil sehr schwerer Art.

Die einzige Manganverbindung, der pharmazeutische Bedeutung zukommt, ist das Kaliumpermanganat. In Berührung mit organischen Stoffen liefert es Mangandioxyd und freien Sauerstoff und wird daher als Antiseptikum, z. B. zum Gurgeln, angewandt. Seine Wirksamkeit wird jedoch dadurch beschränkt, daß sich an der zu behandelnden Stelle bald eine Schicht von MnO_2 abscheidet, die den Zutritt neuer Mengen der Lösung hemmt. Das Permanganat ist daher in neuerer Zeit vielfach durch andere Desinfektionsmittel verdrängt worden.

Analytisches.

Nachweis von Mangan. Jede Verbindungsform des Mangans hat ihre spezifischen Reaktionen, die dazu dienen, die Verbindungsform zu charakterisieren und nachzuweisen. Diese Reaktionen werden an den entsprechenden Stellen die gebührende Erwähnung finden. Einige Reaktionen haben jedoch allgemeine Wichtigkeit und können zum Nachweis von irgendwelchen Verbindungen des Mangans dienen.

Manganverbindungen geben in geringen Mengen in der Oxydationsflamme eine amethystgefärbte Borax- oder Phosphorsalzperle; bei großen Mengen ist die Perle fast braun, so daß sie leicht mit der Nickelperle verwechselt werden kann. Im Gegensatz zu dieser wird die Manganperle, in der Reduktionsflamme erhitzt, farblos.

Alle Manganverbindungen geben beim Schmelzen mit ätzenden Alkalien oder mit Alkalicarbonaten an der Luft oder besser bei Gegenwart von oxydierenden Stoffen (KNO_3, $KClO_3$) eine grüne Schmelze von Alkalimanganat[142]. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion ist 0,01 mg Mn[143].

Bei Abwesenheit von Chloriden geben alle festen oder gelösten Manganverbindungen beim Erhitzen mit PbO_2 und konzentrierter HNO_3 Übermangansäure, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Absitzen des überschüssigen

PbO_2 an der charakteristischen rotvioletten Färbung zu erkennen ist (Reaktion von Crum[355])). Empfindlichkeitsgrenze 0,002 mg Mn[144]). Rose[145]) glaubte, daß die Färbung durch die Bildung eines Manganisalzes bedingt wäre, doch wurde die Anwesenheit von Permanganat von Hoppe-Seyler[146]) spektroskopisch bestätigt.

Wismuttetroxyd verhält sich Mn-Verbindungen gegenüber wie Bleisuperoxyd[147]).

Quantitative Bestimmung. Die Fähigkeit des Mangans, mehrere Verbindungsformen zu geben, von denen manche oxydierende Eigenschaften aufweisen, läßt es begreiflich erscheinen, daß die Zahl der für seine Bestimmung vorgeschlagenen Verfahren sehr groß ist. Man hat gravimetrische, elektrolytische, titrimetrische, gasvolumetrische, kolorimetrische Bestimmungsmethoden, deren Zweckmäßigkeit von verschiedenen Umständen, wie Form und Menge, in welcher das Mangan vorliegt, An- oder Abwesenheit von anderen Elementen, Schnelligkeit und Einfachheit der Ausführung usw., abhängt.

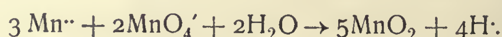
Für die Bestimmung des Mangans ist der Umstand von Wichtigkeit, daß die höheren Oxydationsstufen leicht in die zweiwertige Form übergeführt werden können, und umgekehrt, daß die niedrigeren Formen unter bestimmten Bedingungen sich quantitativ in die vierwertige Form überführen lassen. Aus der Lösung eines Salzes der zweiwertigen Form kann das Mangan als Sulfid, als Carbonat, als Hydroxyd, als Dioxyd gefällt werden. Diese Niederschläge werden in das Sulfat oder Mn_3O_4 übergeführt und als solche gewogen. Die Bestimmung als Sulfat gibt genauere Resultate als die Bestimmung als Oxyduloxyd, da die Zusammensetzung des Glührückstandes etwas schwankend sein kann. War die Erhitzung nicht hoch genug, so enthält der Rückstand MnO_2, wird dagegen das Glühen auf sehr hohe Temperatur und in einer besonders sauerstoffreichen Atmosphäre vorgenommen, so kann der Rückstand Mn_2O_3 enthalten. Das Sulfid kann auch als solches zur Wägung gebracht werden, indem man ähnlich wie bei der Kupferbestimmung nach Rose verfährt.

Gibbs hat vorgeschlagen, das Mangan in ähnlicher Weise wie das Magnesium als Ammoniummanganophosphat zu fällen und letzteres durch Glühen in Manganopyrophosphat überzuführen. Die Methode soll sehr gute Ergebnisse liefern.

Für die Überführung eines Manganosalzes in das Dioxyd werden viele Mittel vorgeschlagen: Quecksilberoxyd und Brom, Natriumacetat und Chlor oder Brom, Ammoniak und Brom, Ammoniak und H_2O_2, Alkalihypochlorite, Alkalichlorate, Alkalipersulfate u. a. m. Die Zusammensetzung des Dioxydniederschlags ist aber nicht konstant, da je nach den Umständen dem Dioxyd mehr oder weniger große Mengen von Manganmanganiten beigemischt sein können. Wird der Dioxydniederschlag behufs Wägung in Mangansulfat überführt, so hat die erwähnte Beimischung keinen Einfluß; wenn man aber mit dem Niederschlag Oxydationen vornimmt, denen Titrierungen folgen, so muß man sicher sein, daß seine Zusammensetzung genau der vierwertigen Form entspricht. Hampe, v. Knorre, Pattinson haben genaue Vorschriften angegeben, um das zweiwertige Mangan quantitativ ins Dioxyd überzuführen.

Die titrimetrischen Verfahren zur Bestimmung des Mangans sind ent-

weder direkte oder indirekte. Hat man das Mangan als Manganosalz in Lösung, so kann man es direkt durch Ferrocyankalium[148]), durch Silbernitrat oder besser durch Kaliumpermanganat titrieren[149–151]). Nur das letztere Verfahren ist gebräuchlich; es wurde von Guyard[152]) vorgeschlagen und war Gegenstand von Untersuchungen verschiedener Chemiker, darunter besonders von Volhard[153]) und Meineke[154]). Die Umsetzung zwischen Manganosulfat und Permanganat (oxydable Verbindungen müssen natürlich abwesend sein) erfolgt in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung, nach



$$3\,Mn^{\cdot\cdot} + 2MnO_4' + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^{\cdot}.$$

Der Verlauf der Reaktion wird von der Temperatur beeinflußt; unterhalb 85⁰ entspricht er der obigen Gleichung, oberhalb dieser Temperatur aber kann sich gasförmiger Sauerstoff entwickeln, so daß der Verbrauch an Permanganat dann zu groß wird[155, 156]). Volhard hatte jedoch schon früher gefunden, daß bei Anwesenheit von Ca-, Ba-, oder besser von Zn-Salzen Manganite dieser Metalle ausfallen; der Niederschlag hat zwar schwankende Zusammensetzung, enthält aber alles Mangan in vierwertiger Form[157–159]). Bezüglich der Ausführung der Titrierung sei auf die speziellen Werke der analytischen Chemie verwiesen.

Bei Gegenwart von viel HF kann man Manganosalze durch $KMnO_4$ quantitativ in Manganisalze überführen und auf diese Weise titrimetrisch bestimmen[159a]).

Die indirekte titrimetrische Bestimmung des Mangans erfolgt in der Weise, daß man zuerst das Mangan in Manganomanganioxyd oder in ein Doppeloxyd des dreiwertigen Oxyds, z. B. $Mn_2O_3 \cdot ZnO$, oder in Manganiphosphat oder in Mangandioxyd oder endlich in Permanganat überführt und dann die Oxydationswirkung der gebildeten Verbindung auf eine leicht oxydable Substanz (sehr oft Ferrosulfat) bestimmt. Der disponible Sauerstoff kann auch jodometrisch oder gasometrisch bestimmt werden[160, 161]).

Kleine Mengen von Mangan, z. B. im Stahl oder in Pflanzenaschen[161a]), können kolorimetrisch oder spektrophotometrisch bestimmt werden, indem man sie durch PbO_2 und HNO_3 oder Persulfat in Permanganat überführt.

Die elektrolytische Manganbestimmung hat keinen praktischen Wert erreicht wegen ihrer Mängel und wegen der Bequemlichkeit der titrimetrischen Bestimmung. Je nach den Umständen kann Mangan durch den Strom bald als Metall, bald als Metall und Superoxyd oder nur als Superoxyd abgeschieden werden. Nach Moore[162]) und nach Smith und Fränkel[163]) scheidet sich aus einer mit KSCN versetzten Lösung metallisches Mangan ab, während aus anderen, z. B. aus neutrale Formiate enthaltenden Lösungen, sich neben Metall auch Dioxyd abscheidet. Da Niederschläge, welche metallisches Mangan enthalten, unbrauchbar sind, weil das Metall Wasser zersetzt, so hat man die Bedingungen festzustellen gesucht, unter denen sich das Mangan nur an der Anode als Dioxyd abscheidet. Die diesbezüglichen Vorschläge sind sehr zahlreich und verschiedenartig; einerseits hat man saure Lösungen empfohlen, die mit H_2SO_4, HNO_3, $HC_2H_3O_2$, HCO_2H versetzt waren, andererseits hat man vorgeschlagen, Lösungen von Doppelsalzen (Oxalat und Pyrophosphat) zu verwenden; aber alle diese Methoden leiden an dem Nachteil, daß das abgeschiedene Dioxyd an der Elektrode nicht besonders fest haftet, so daß das Auswaschen erschwert wird. Größere

Mengen als etwa 0,5 g setzen sich nicht mehr in brauchbarer Form ab. Auch die Anwendung von rotierenden Elektroden wurde vorgeschlagen. In der Annahme, daß der an der Anode entwickelte Sauerstoff die unerwünschte Auflockerung des Niederschlags herbeiführe, wurde vorgeschlagen, die Ausfällung des Superoxyds bei Gegenwart von oxydablen Substanzen, wie Chromalaun und Alkohol, vorzunehmen.

Das abgeschiedene Dioxyd wird für die Wägung am besten durch Glühen in Mn_3O_4 übergeführt.

Manganverbindungen unbestimmter Wertigkeit.

Mangannitride. Mangan brennt in einer Stickstoffatmosphäre wenig über 1200° sehr lebhaft, indem es wahrscheinlich Nitride bildet[188]). Auch bei der elektrischen Zerstäubung des Metalls in einem flüssigen Gemisch von Stickstoff und Argon oder in gasförmigem Stickstoff entstehen Mangannitride, vermengt mit pyrophorischem Metall[188a]).

Nach Warren[164]) sollen MnO und $MnCl_2$ beim Glühen im Ammoniakstrom unter Bildung von Nitriden reagieren, was aber von Prelinger[165]) bestritten wird. Nach letzterem Forscher existieren zwei Stickstoffverbindungen des Mangans, das Mangannitrür Mn_5N_2 und das Mangannitrid Mn_3N_2. Das Nitrür soll nach Prelinger beim Erhitzen des aus dem Amalgam gewonnenen Metalls oder des Amalgams selbst im Stickstoffstrom entstehen. Die hohe Reaktionswärme bringt die Masse zum Erglühen. Das Nitrid soll sich dagegen durch Glühen (bei 800° nach Henderson und Galletly[166])) von Mangan oder von Manganamalgam im Ammoniakstrom bilden. Auch das Nitrür soll beim Erhitzen im Ammoniakstrom in das Nitrid übergehen, während umgekehrt letzteres beim Glühen im Stickstoffstrom sich in Mn_5N_2 verwandeln soll.

Mangannitrür wird als ein schiefergraues Pulver von der Dichte d_4^{18} 6,58 bis 6,68 beschrieben. Das Mangannitrid unterscheidet sich vom Nitrür durch seine dunklere Farbe und den lebhafteren Metallglanz, der besonders durch Druck hervortritt; Dichte d_4^{18} 6,21. Beide Stickstoffmangane geben beim Erhitzen im H_2-Strom Ammoniak, im H_2S-Strom Schwefelammonium, beim Schmelzen mit KOH Ammoniak. Bei gewöhnlicher Temperatur werden sie durch die Luftfeuchtigkeit nicht stark zersetzt, so daß man mit ihnen bequem arbeiten kann.

Mn_3N_2 wird durch konzentrierte HCl nur im Kontakt mit Pt aufgelöst; von HNO_3 und H_2SO_4 sowie von Alkalien wird es nur träge angegriffen.

Nach Haber und v. Oordt[167]) ist die Existenz des Nitrürs zweifelhaft. Im Gegensatz zu Prelinger, der nur die Menge des Ammoniaks bestimmte, haben diese Forscher auch die Wasserstoffmenge ermittelt, die sich bei der Zersetzung des Nitrürs durch Säuren bildet. Die Verbindung Mn_5N_2 müßte gleiche Volumina NH_3 und H_2 geben; dies wurde aber nie beobachtet. Haber und v. Oordt erhielten ihr Stickstoffmangan als Rückstand bei der Destillation des Amalgams im Stickstoffstrom; unter diesen Umständen sollte sich aber nach Prelinger kein Mn_3N_2 bilden. Trotz der übereinstimmenden Analysenergebnisse von Prelinger erklären Haber und v. Oordt

das Nitrür Mn_5N_2 als ein Gemenge von Mn_3N_2 mit Mangan oder mit Manganoxyden. Ihre Versuche, aus den verschiedenen Produkten etwa vorhandenes Mangan mit Quecksilber zu extrahieren, blieben ohne Erfolg.

Den Angaben von Prelinger entgegen stehen auch die Beobachtungen von J. Shukow[168]), nach denen Mangan zwischen 780 und 875⁰ begierig Stickstoff absorbiert, und zwar bis zu einem Gehalt von 12 Proz. (Mn_5N_2 entsprechen 9,26 Proz.; Mn_3N_2 entsprechen 12,53 Proz.). Das Absorptionsprodukt zeigt aber keine konstante Dissoziationsspannung; im folgenden bedeutet g die Zahl der Grammatome N, die von einem Grammatom Metall absorbiert werden, und p den zugehörigen Dissoziationsdruck des gebildeten Stickstoffmangans bei den betreffenden Temperaturen in mm Hg:

Bei 910^0

g	0,048	0,089	0,126	0,167	0,216	0,251	0,287	0,303
p	2	6	10	21	48	110	392	772

Bei 1175^0

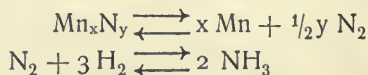
g	0,027	0,082	0,123	0,133	0,149
p	28	150	436	723	936

Hieraus folgert Shukow, daß Stickstoff mit Mangan keine chemischen Verbindungen, sondern nur feste Lösungen bildet. Ähnlich wie Mn verhält sich das Nitrid des Cr, ganz verschieden dagegen Al, für das bei gegebener Temperatur Konstanz der Dissoziationsspannung beobachtet wurde[169]).

Aus dem Fehlen einer konstanten Dissoziationsspannung darf man indessen nicht ohne weiteres schließen, daß Mn und N_2 keine Verbindungen zu geben vermögen, denn wenn die entstehenden Verbindungen und Mangan gegenseitig in einander löslich wären, ähnlich wie Mangancarbid in Mangan, so würde man ebenfalls keine konstante Dissoziationsspannnng beobachten.

Haber und v. Oordt untersuchten die Stickstoffmanganverbindungen in bezug auf ihr Verhalten bei der Ammoniaksynthese.

Das sogenannte Nitrür wurde in ganz trockenem H_2 erhitzt; von 530^0 aufwärts zeigte sich deutliche NH_3-Bildung. Die Reduktion, welche die Stickstoffmanganverbindung dabei erfährt, kann durch erneute Stickstoffwirkung rückgängig gemacht werden. Bei der Einwirkung des Wasserstoffs entsteht aber nicht nur NH_3, sondern auch freier Stickstoff, so daß die Reaktion als eine Dissoziation des Nitrids betrachtet werden kann, die sich mit der Ammoniakbildung aus den Elementen kombiniert:



$$Mn_xN_y \rightleftarrows x\,Mn + {}^1\!/_2 y\,N_2$$
$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$$

Die Verwendung des Mangans als Katalysator bei der Ammoniaksynthese aus den Elementen ist danach denkbar, doch sind praktische Erfolge nicht zu erwarten.

Von den physikalischen Eigenschaften der Stickstoffmanganverbindungen verdient besondere Beachtung ihre ausgeprägte Magnetisierbarkeit. Wedekind[170—172]) fand, daß die nach Prelinger im Verbrennungsofen dargestellten Produkte Mn_3N_2 und Mn_5N_2 nur schwach magnetisch sind, stark dagegen das Nitrid, das durch Erhitzen von Mangan im Ammoniakstrom auf die Temperatur des Knallgasgebläses gewonnen wird. Das mattgraue Produkt entspricht wahrscheinlich der Formel Mn_7N_2; es springt an

den Magneten wie Eisen, und das körnige Material folgt einem Magneten, der unter einem Blatt Papier hin und her bewegt wird; es zeigt auch einen beträchtlichen remanenten Magnetismus. Wedekind läßt die Frage offen, ob hier wirklich eine selbständige neue Verbindung vorliegt; er hebt nur hervor, daß die Magnetisierbarkeit der Manganstickstoffkombinationen mit steigendem Mangangehalt zunimmt. Quantitative Messungen konnten bisher nicht ausgeführt werden, da es nicht möglich war das Material in eine für solche Messungen erforderliche Form zu bringen. Die Temperatur der Bildung ist ebenfalls von großem Einfluß; es ergab sich, daß Mn und NH_3 schon gegen 1200° ein ziemlich stark magnetisches Reaktionsprodukt liefern. Das von Wedekind erhaltene Produkt wird, im Gegensatz zu dem auf gleiche Weise, aber bei niedrigerer Temperatur gewonnenen Nitrid Mn_3N_2, sehr leicht von Säuren und Alkalien angegriffen.

Manganphosphide. Die älteren Angaben erscheinen nicht genügend zuverlässig, die neueren sind z. T. einander widersprechend.

Nach Schrötter[173]) soll sich beim Erhitzen von Mn-Metall in Phosphordampf eine Verbindung von der Formel Mn_6P_2 bilden.

Wöhler und Merkel[174]) erhielten beim Glühen von MnO_2 mit Knochenasche, Quarzsand und Kohlepulver einen geschmolzenen, nicht homogenen Regulus, in dem sie auf Grund des Verhaltens gegen HCl die Verbindung Mn_3P sahen.

Bei der Reduktion des Manganpyrophosphats durch Kohle erhielt Struve[175]) einen Regulus, welcher von ihm als ein Gemisch von Mn_3P_2 und Mn_4P_2 angesprochen wurde.

Rose[176]) hat ein Phosphid dargestellt, welches annähernd die Zusammensetzung Mn_3P hatte, indem er Phosphorwasserstoff auf $MnCl_2$ einwirken ließ; nach dem Erkalten und Waschen mit siedendem Wasser hinterblieb ein in HCl unlösliches Produkt von metallischem Aussehen.

Weitere Angaben s. [52, 177–179]).

Granger[180, 181]) erhitzte $MnCl_2$ in P-Dämpfen in einem Verbrennungsrohr, durch welches H_2 geleitet wurde, auf starke Rotglut und erhielt nadelförmige Kristalle, die der Zusammensetzung Mn_3P_2 sehr nahe entsprachen und angeblich von HNO_3 nicht angegriffen wurden.

Nach demselben Verfahren erhielten dagegen Wedekind und Veit[182]), in sehr geringer Ausbeute, ein dunkelgraues kristallinisches Phosphid von der Formel $\mathbf{Mn_5P_2}$. Dieses Phosphid ist gegen Wasser auch beim Kochen sehr beständig, von HCl wird es nicht merklich angegriffen, von warmer HNO_3 sowie von Königswasser ziemlich leicht aufgelöst. Es ist ziemlich stark ferromagnetisch.

Ein Manganphosphid von der Formel $\mathbf{Mn_3P_2}$ konnten Wedekind und Veit unter besonderen Reaktionsbedingungen erhalten. Sie erhitzten gepulvertes Mangan und roten Phosphor, in annähernd atomarem Verhältnis, in einem Roseschen Tiegel zuerst langsam im H_2-Strom, schließlich kurze Zeit mit dem Leuchtgas-Sauerstoffgebläse. Die erkaltete und zerkleinerte Schmelze wurde in einem einseitig geschlossenen Magnesiarohr vor dem Knallgasgebläse auf volle Weißglut erhitzt, ohne daß im allgemeinen ein bestimmtes Produkt erhalten wurde. Einmal aber platzte das Magnesiarohr an einer Stelle, wobei P-Dämpfe entwichen, das Loch schloß sich wieder, und nach dem Erkalten wurde in dem gebildeten Hohlraum ein Konglomerat von prächtigen,

metallisch glänzenden Nadeln gefunden, welche die Zusammensetzung Mn_3P_2 besaßen. Dieses Phosphid wird von warmer konzentrierter HNO_3 gelöst und ist gegen verdünnte Säuren relativ beständig; von Cl_2 wird es bei gelindem Erhitzen unter Auftreten einer bläulichen Flamme zerlegt, von O_2 bei gelinder Rotglut langsam unter Bildung eines braunen Pulvers oxydiert. Es ist ziemlich stark ferromagnetisch, etwas weniger als das oben erwähnte Mn_5P_2. Eine aus kleinen Stückchen von Mn_3P_2 erschmolzene Stange wurde durch Bestreichen mit einem kräftigen Magneten magnetisiert; der remanente Magnetismus erwies sich indessen als sehr schwach. Das kompakte Phosphid ist ein guter Leiter des elektrischen Stromes. Dichte bei 18°: 5,12.

Auf aluminothermischem Wege konnten Wedekind und Veit keine einheitliche Verbindung erhalten. Auch ihre Bemühungen, ein Phosphid von der einfachen Formel MnP (analog zu MnB und MnSb) darzustellen, waren sämtlich vergeblich.

Hilpert und Dieckmann[182a]) erhitzten zur Darstellung von Manganphosphorverbindungen Mangan (aus dem Amalgam erhalten) mit sorgfältig gereinigtem roten Phosphor in einem evakuierten und zugeschmolzenen Rohr 10 bis 20 Stunden auf 600°; die erhaltenen Produkte, die zuerst mit 10proz. Salzsäure ausgezogen, dann ausgewaschen und getrocknet wurden, hatten die Zusammensetzung der angewandten Ausgangsmasse. Sie beobachteten, daß die kritische Temperatur des Ferromagnetismus, die für MnP bei 18 bis 26° liegt, durch Änderung der Zusammensetzung nicht verschoben wird, nur nimmt die Magnetisierbarkeit mit steigendem Phosphorgehalt ab. Die Manganphosphide beschreiben sie als geruchlose schwarze Pulver, die beim Erhitzen an der Luft ähnlich wie Phosphor verbrennen und ferromagnetische schwarze Oxydationsprodukte geben.

Durch Anwendung der thermischen Analyse gelangten Zemczuzny und Efremow[91]) zu nicht ganz denselben Ergebnissen wie die bisher erwähnten Forscher. Sie untersuchten Mn-P-Mischungen mit 0 bis 46,92 Atomprozent P. Das erhaltene Schmelzdiagramm (vgl. Fig. 1, S. 643) besteht aus vier Zweigen und zeigt zwei Maxima und zwei eutektische Punkte. Der erste Zweig des Diagramms beginnt mit der Erstarrungstemperatur des reinen Mangans und reicht bis zu der ersten eutektischen Temperatur von 964°, die einem P-Gehalt von 9,5 Atomprozent entspricht. Von diesem bis zu einem Gehalt von 28,57 Atomprozent nehmen die Erstarrungstemperaturen stetig zu bis zu 1390°, welche Temperatur den Schmelzpunkt der Verbindung Mn_5P_2 darstellt. Diese Verbindung, die dem Nickelarsenid Ni_5As_2 entspricht, schmilzt 130° höher als Mangan. Die Bindung zwischen Mn und P ist hier so stark, daß die Verbindung fast ohne Zerfall schmilzt; dementsprechend bilden die beiden Kurvenzweige, welche der Kristallisation von Mn_5P_2 entsprechen, ein ganz spitzes Maximum.

Der dritte Zweig des Diagramms reicht vom Schmelzpunkt von Mn_5P_2 bis zu dem zweiten eutektischen Punkt, welcher bei 1095° liegt und 40,5 Atomprozent P entspricht. Die Zusammensetzung dieses zweiten Eutektikums entspricht nahezu der Formel Mn_3P_2, welche 38,97 Atomprozent P erfordert. Es ist möglich, daß die von Granger erhaltene Masse Kristalle des Phosphids Mn_5P_2 im eutektischen Gemische mit MnP darstellt, und es erscheint verständlich, daß Wedekind und Veit nach der Arbeitsweise von Granger zu einer geringen Menge von Mn_5P_2 gelangten. Der vierte Zweig des Diagramms

endlich fängt bei dem zweiten eutektischen Punkt an und steigt bis zu 1180° und einem P-Gehalt von 46,92 Atomprozent. Eine weitere Festlegung des Diagramms war nicht möglich, weil der Phosphor sich dann entzündet; setzt man aber die Kurve bis zu 50 Atomprozent P fort, so sieht man, daß die dem Maximum entsprechende Verbindung **MnP** nicht so stabil wie das andere Phosphid ist, indem das ihr entsprechende Maximum bei etwa 1190° sehr flach ist.

Der Charakter der Abkühlungskurve der zwischen 0 und 50 Atomprozent P fallenden Legierungen weist auf das Fehlen von festen Lösungen hin. Die

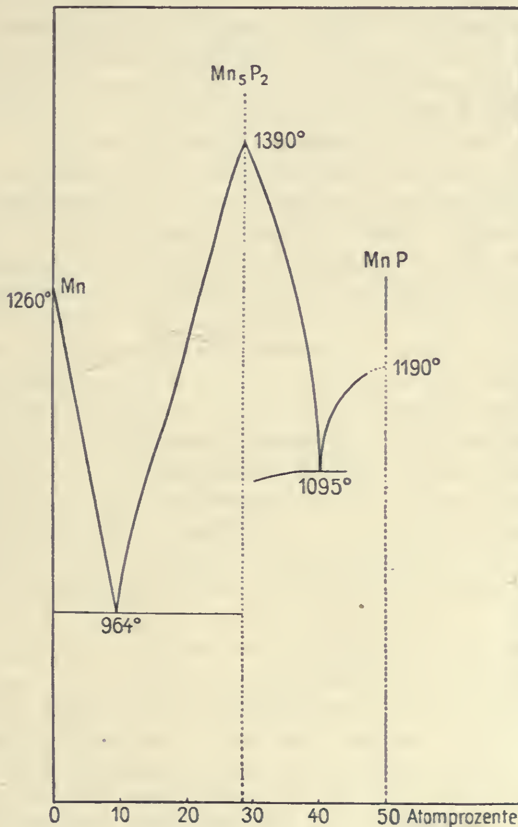


Fig. 1. Erstarrungsdiagramm von Mn-P-Mischungen nach Zemczuzny und Efremow.

Untersuchungen von Zemczuzny und Efremow geben keine Andeutung für die Existenz des Phosphids Mn_3P_2, das Wedekind und Veit doch ziemlich genau beschrieben haben, so daß hier ein schroffer Widerspruch besteht. Die Legierungen mit weniger als 10 Atomprozent P sind nicht magnetisch, erst von 10 Atomprozent an tritt die Magnetisierbarkeit in kleinem Maße auf und nimmt mit steigendem P-Gehalt zu. Die größte Ablenkung der Magnetnadel geben die Legierungen mit einem P-Gehalt von 28 bis 30 Atomprozent, während die Verbindung Mn_5P_2 28,57 Atomprozent entspricht. Dann nimmt die Magnetisierbarkeit wieder merklich ab.

Manganarsenide. Ein Manganarsenid, das annähernd der Formel Mn_5As_4 entspricht, kommt in der Natur als Kanéit vor[183]). Es ist hart, grauweiß, vom spezifischen Gewicht 5,55, vollständig in Königswasser oder größeren Mengen HNO_3 löslich.

Wedekind hat an verschiedenen Stellen mitgeteilt[170, 182, 184]), daß er auf aluminothermischem Wege ein Arsenid **MnAs** erhalten habe, das im Gegensatz zu dem entsprechenden Borid und Antimonid keine deutlichen magnetischen Eigenschaften besitzt. Nach Wedekind und Veit[184a]) entsteht bei Einwirkung von geschmolzenem Mangan auf gepulvertes metallisches Arsen ein glänzender Regulus, der mittelst verdünnter Salzsäure und vorsichtiges Erhitzen im Chlor- oder Bromstrom von etwa noch vorhandenen Anteilen der Komponenten befreit wird. Das zurückbleibende schwarze kristallinische Pulver ist nicht ganz rein, seine Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel MnAs. Diese Beständigkeit beim Erhitzen im Chlorstrom beweist nach Wedekind, daß eine chemische Verbindung vorliegt.

Beim Erhitzen dieser Verbindung im elektrischen Lichtbogenofen (100 Amp. bei 40 bis 50 Volt) während 10 Minuten im Magnesiatiegel geht Arsen fort und **Mn_2As** bleibt zurück, das im Unterschied zu dem zunächst entstandenen Arsenid deutlich magnetisch ist. Bei längerem Erhitzen an der Luft tritt Oxydation ein, doch wurde nicht festgestellt, ob sich dabei Arsenat bildet.

Arrivaut[185]) hat drei verschiedene Verbindungen des Arsens mit Mn erhalten. **Mn_2As** ist auch nach ihm das beständigste Arsenid und bildet sich bei der höchsten Temperatur. Es wurde durch Erhitzen von reinem Mn mit überschüssigem As in einem Schlösingschen Ofen im H_2-Strom erhalten. Es hinterbleibt auch, wenn man die arsenreicheren Verbindungen bis gegen 1400° im H_2-Strom erhitzt. Dieses Arsenid stellt eine geschmolzene, metallische, vielfach hohle Masse dar; es ist stahlgrau, sehr brüchig, unveränderlich an der Luft und nach Arrivaut im Gegensatz zu den Angaben Wedekinds nicht magnetisch. Es wird von HCl kaum angegriffen, von HNO_3 aber rasch gelöst.

Mn_3As_2 bildet sich am leichtesten, wenn Mn und As bei 700 bis 800° aufeinander einwirken. Es wurde erhalten:

1. Bei der Einwirkung von As-Dämpfen auf pulveriges Mangan, das auf 700 bis 800° erhitzt war. Mn und As wurden in zwei getrennten Schiffchen in einem Porzellanrohr untergebracht und durch das Rohr Wasserstoff geleitet, der As-Dämpfe zum Mangan führte. Der Inhalt des Manganschiffchens wurde wiederholt der Einwirkung der As-Dämpfe ausgesetzt, nachdem er jedesmal von neuem gepulvert war, bis sein Gewicht nicht mehr zunahm.

2. Beim Erhitzen einer Mischung von Mn mit überschüssigem As bei 800° im H_2-Strom. Die Einwirkung setzt bei 500° unter Glüherscheinung ein.

3. Bei der Zersetzung von MnAs bei 800° im H_2-Strom.

Das Arsenid Mn_3As_2 stellt ein graues sehr magnetisches Pulver dar. Gegen HCl und HNO_3 verhält es sich wie Mn_2As.

MnAs entspricht der Sättigungsgrenze des Mn für As; es ist nur unter 400 bis 500° beständig. Beim Erhitzen von Mn oder Mn_3As_2 auf etwa 400° in Arsendämpfen oder mit einem Überschuß von amorphem Arsen erhält man trotz mehrfacher Wiederholung ein Produkt, das etwas weniger Arsen enthält, als der Formel entspricht. Um zu der Sättigungsgrenze zu gelangen, wurde

eine innige Mischung der beiden Stoffe im zugeschmolzenen Rohr auf 400 bis 500° erhitzt. Man muß dabei einen sehr großen Überschuß von As anwenden. MnAs wird auch durch Einwirkung von Arsenchlorid auf Mn bei Rotglut erhalten. Es bildet ein hellgraues Pulver, ist sehr magnetisch, unlöslich in HCl und löslich in HNO_3.

Zwischen den Angaben von Arrivaut und von Wedekind bestehen auffällige Widersprüche. Nach dem ersteren soll MnAs nur unterhalb 400° beständig sein, während nach Wedekind die Verbindung auf aluminothermischem Wege zu erhalten ist. Nach dem einen ist die Verbindung stark magnetisch, nach dem anderen gar nicht.

Angaben von Hilpert und Dieckmann[185a]) stimmen mit denjenigen von Arrivaut zum Teil überein, weisen aber auch manche Abweichungen auf. Die erwähnten Forscher erhitzten Mangan, das durch Destillation des Amalgams hergestellt war, mit Arsen in einem Schießrohr aus Jenaer Glas, 10 Stunden lang auf 750°. Das mit Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschene grauschwarze Pulver entspricht der Formel **MnAs**. Es ist magnetisch und läßt unter dem Mikroskop keine kristallinische Beschaffenheit erkennen. Gegen Säuren verhält es sich so, wie dies Arrivaut für MnAs angibt. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es sofort; im Wasserstoffstrom dagegen verflüchtigt sich Arsen schon bei 420° merklich; man gelangt so zu arsenärmeren Produkten, doch wurden keine bestimmten Haltepunkte beobachtet. Über die Ergebnisse magnetometrischer Messungen von Hilpert und Dieckmann s. w. u.

Einige Aufklärung dieser Widersprüche bringen Versuche von Schoen über das Erstarrungsdiagramm des Systems Mn-As (von Friedrich mitgeteilt[185b])). Von einer Legierung mit 42,7 Proz. Mn ausgehend, die sehr nahe der Formel MnAs entspricht, erstrecken sich diese Bestimmungen bis zu der Legierung mit 91,9 Proz. Mn.

In dem untersuchten Konzentrationsbereich zeigt die Erstarrungskurve zwei Eutektika und ein dazwischen liegendes Maximum. Aus den manganreichsten Schmelzen scheiden sich Mangankristalle aus, die Arsen in fester Lösung aufnehmen und im gesättigten Zustand etwa 5 Proz. As enthalten. Aus Schmelzen mit 22 Proz. bis 40,55 Proz. As scheidet sich zuerst die Verbindung **Mn_2As** aus, welche bei 1029° erstarrt. Die eutektische Gerade liegt bei etwa 930° und reicht nach der Arsenseite praktisch bis an die der Verbindung Mn_2As entsprechende Konzentration heran. Vom Maximum bei 1029° fällt die Erstarrungskurve bis 870°, um dann wieder auf 935° zu steigen. Letztere Temperatur ist die Erstarrungstemperatur der Verbindung **MnAs**. Die eutektische Mischung von Mn_2As und MnAs enthält 50,5 Proz. As, die eutektische Gerade verläuft bei etwa 870° und reicht von etwa 46 Proz. bis 57,5 Proz. As, so daß aus den Schmelzen mit 40,55 bis 50,5 Proz. As, d. h. vom mittleren Maximum bis zum Eutektikum 870° sich zuerst nicht die reine Verbindung Mn_2As, sondern wahrscheinlich eine feste Lösung von MnAs in Mn_2As abscheidet.

Bei den Mischungen mit 44 bis 50 Proz. Arsen wurden Wärmetönungen im festen Zustande beobachtet, die bei den Legierungen mit 26,3, 47,5, 47,8 Proz. Arsen besonders stark ausgeprägt waren und in ihrer Intensität sowohl nach der Arsen-, als auch nach der Manganseite zu rasch nachließen. Die Verbindung **Mn_3As_2** entspricht 47,6 Proz. As, d. i. ziemlich nahe der

Zusammensetzung, bei welcher die stärkste Wärmeentwicklung beobachtet wurde.

Die Schmelzen von 46 bis 55 Proz. As werden vom Magneten angezogen, und zwar diejenigen von 46 bis 52,8 Proz. nur, wenn sie abgeschreckt wurden, die arsenreicheren von 52,8 bis 55 Proz. zum Teil auch bei langsamer Abkühlung. Die Schmelze mit 57,3 Proz. As, d. i. nahezu MnAs, war hingegen nicht magnetisch.

Möglicherweise findet in diesem Konzentrationsbereich im festen Zustande eine Reaktion statt, in deren Verlauf sich eine stark magnetische Verbindung bildet. Als Reaktionsprodukt käme hierbei in erster Linie Mn_3As_2 in Betracht, wofür auch die Tatsache spricht, daß einerseits Mangan mit Antimon, anderseits auch Eisen, Nickel und Kobalt mit Arsen Verbindungen von diesem Typus eingehen.

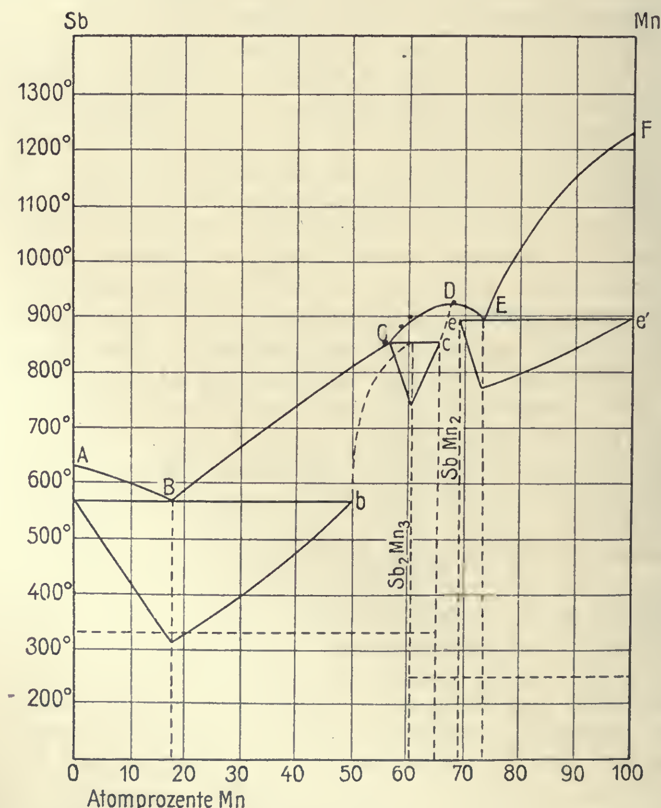


Fig. 2. Erstarrungsdiagramm der Mangan-Antimon-Mischungen nach Williams.

Manganantimonide. Nach Troost und Hautefeuille bildet sich ein Antimonid beim Erhitzen von Sb und Mn_3C [52]).

Williams [186]) hat das Zustandsdiagramm der ganzen Reihe der Antimon-Manganlegierungen aufgenommen und durch mikroskopische Strukturuntersuchung vervollständigt.

Mangan und Antimon lösen sich in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen. Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, fällt die Schmelzkurve vom

Schmelzpunkt des Mangans F ziemlich steil zum eutektischen Punkt E bei 899° ab. Von hier an steigt sie wieder und bildet in D ein flaches Maximum. Bei C (852°) findet sich ein Knickpunkt, an den sich die eutektische Horizontale Cc anschließt. In dem zweiten eutektischen Punkte B bei 577° erreicht die Schmelzkurve ihren tiefsten Punkt und steigt von da zum Schmelzpunkte des Antimons an.

Aus dem Auftreten des Maximums D und des Knickpunktes C folgt, daß Mn und Sb zwei Verbindungen zu bilden vermögen. Die Zusammensetzung der dem Maximum entsprechenden Verbindung wird durch die Formel **Mn_2Sb** ausgedrückt. Mn_2Sb schmilzt bei 919°, ist silbergrau, wird von verdünnter HNO_3 und von einer 10proz. $FeCl_3$-Lösung wenig angegriffen, ist weniger spröde als Mn oder Sb. Härte 3 bis 4. Mn_2Sb nimmt sowohl Sb als auch Mn auf, so daß eine Reihe von Mischkristallen mit 65 bis 69 Atomproz. Mn existiert.

Bei 852°, der Temperatur der eutektischen Horizontale Cc, setzen sich die primär ausgeschiedenen Mischkristalle (Mn_2Sb + Sb) mit der übrigen Schmelze C in eine zweite Sb-reichere Verbindung um. Aus der Zusammensetzung der Schmelze mit der größten Kristallisationsdauer folgt für diese zweite Verbindung die Formel **Mn_3Sb_2**. Um die reine Verbindung zu erhalten, muß man die Masse längere Zeit bei etwa 820° belassen, damit die Umwandlung vollständig abläuft. Die Verbindung Mn_3Sb_2 hat ebenfalls silbergraue Farbe und ist im Aussehen von der Verbindung Mn_2Sb nicht zu unterscheiden. Sie wird aber von 10proz. $FeCl_3$-Lösung stärker angegriffen und stärker gelb gefärbt. Ihre Härte ist 2 bis 3. Mn_3Sb_2 bildet mit Sb Mischkristalle mit 50 bis 60,3 Atomproz. Mn.

Je nach der empirischen Zusammensetzung der MnSb-Legierungen ergeben sich folgende Strukturen:

In den erstarrten Mn-ärmeren Legierungen von 0 bis 17,8 Atomproz. Mn sieht man das primär ausgeschiedene Sb umgeben vom Eutektikum B (Sb + Mischkristalle b). Zwischen 17,8 und 50,0 Atomproz. Mn bestehen die Konglomerate aus sternförmigen Mischkristallen b (Sb_2Mn_3 + Sb) und dem Eutektikum B. Zwischen 50 und 60,3 Atomproz. Mn erscheinen die Legierungen, wenn sie genügend lange bei 820° gehalten wurden, vollkommen homogen. Zwischen 60,3 und 65,0 Atomproz. Mn bestehen sie aus den sich in dicken Tafeln ausscheidenden Mischkristallen C und der Verbindung Mn_3Sb_2, während sie zwischen 65 und 69 Atomproz. wieder homogen werden. Zwischen 69 und 72,7 Atomproz. findet man Mischkristalle C, umgeben vom Eutektikum E, und endlich in dem Konzentrationsintervall 72,7 bis 100 Atomproz. Mn sind die primär ausgeschiedenen sternförmigen Mn-Kristalle im Eutektikum E eingebettet.

Auf Grund des soeben besprochenen Zustandsdiagramms kommt man zu dem Schluß, daß eine von Wedekind[182]) beschriebene Verbindung **MnSb** nicht existieren sollte. Die Art und Weise aber, wie Wedekind seine Verbindung isoliert und gereinigt hat, läßt schwerlich die Annahme zu, daß es sich um ein Gemenge handelte. Antimonmetall wurde mit Manganthermit gemischt und die Mischung zur Zündung gebracht, der entstandene Regulus gepulvert und mit verdünnter HCl behandelt, um das unverbundene Mangan zu entfernen; darauf wurde das Produkt im Chlorstrom vorsichtig erwärmt, um das überschüssige Antimon zu beseitigen und endlich wiederholt mit trockenem Brom behandelt. Nach dem Waschen und Trocknen wurde ein homogenes,

schwarzes, kristallinisches Pulver erhalten, welches gegen kalte Säuren ziemlich beständig war. Die Analyse führte zu der Formel MnSb. Dichte bei 17° 5,6.

Zwischen den Beobachtungen von Williams und denen von Wedekind besteht also ein Widerspruch, der nicht ohne weiteres aufgeklärt werden kann. Wedekind teilt z. B. mit, daß MnSb so schwer zu schmelzen war, daß man dazu Magnesia- oder Quarzröhren verwenden mußte, während aus dem Diagramm für die Mischung mit 50 Atomproz. Mn eine Schmelztemperatur von etwa 807° zu entnehmen ist! Es ist deshalb nicht verständlich, wie Wedekind[187]), um seine Ergebnisse mit den Untersuchungen von Williams in Einklang zu bringen, später einfach annehmen konnte, daß die von ihm beschriebene Verbindung als das Endglied einer Reihe von Mischkristallen zu betrachten und darum ebenso beständig sei, wie eine wirkliche Verbindung.

Hilpert und Dieckmann[182a]) sprechen sich für die Existenz der Verbindung MnSb aus, ohne aber einen entscheidenden Beweis dafür zu erbringen. Zu ihrer Darstellung erhitzten sie elektrolytisch hergestelltes Manganamalgam von bekanntem Gehalt mit der berechneten Menge gepulverten Antimons in einem knieförmig gebogenen Rohr aus Jenaer Glas in reinem Wasserstoff bis zum Sieden des Quecksilbers. Als vollständige Lösung eingetreten war, wurde das Quecksilber abdestilliert und die Masse unter Wasserstoff umgeschmolzen. Nach Hilpert und Dieckmann ist das Antimonid MnSb in gepulvertem Zustande grau und verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Bildung schwarzer, unmagnetischer Stoffe. In Salzsäure löst es sich erst in der Hitze, leicht dagegen in verdünnter Salpetersäure.

Schon Heusler[214, 216]) fand, daß die MnSb-Legierungen magnetisch sind. Williams hat festgestellt, daß der Regulus von der Zusammensetzung Mn_2Sb die stärkste magnetische Permeabilität besitzt; mit steigendem Mn-Gehalt nimmt die Magnetisierbarkeit stark ab, um bei der Legierung mit 98 Atomproz. Mn zu verschwinden. Das Antimonid Mn_3Sb_2 scheint weniger magnetisch zu sein als das Antimonid Mn_2Sb, und die Permeabilität der Mn_3Sb_2 enthaltenden Reguli nimmt mit wachsendem Sb-Gehalt ab, ist aber noch bei der Legierung mit 1 Atomproz. Mn deutlich wahrzunehmen. Die Magnetisierbarkeit der MnSb-Legierungen muß der Anwesenheit der Verbindungen Mn_2Sb und Mn_3Sb_2 zugeschrieben werden, da die Temperaturen, bei denen die Permeabilität beim Erhitzen verschwindet und beim Abkühlen wieder eintritt, für die Reguli mit 60 bis 70 Atomproz. immer bei 320 bis 330° und für diejenigen von 65 bis 90 Atomproz. Mn bei 250 bis 260° liegen. Die Umwandlungstemperatur für Mn_2Sb ist also 250 bis 260°, die für Mn_3Sb_2 320 bis 330°. Faßbender[256]) hat die Lage dieser magnetischen Umwandlungspunkte bestätigt. Hilpert und Dieckmann geben für ihre Verbindung MnSb die Umwandlungstemperatur von 320 bis 330° an; dies würde mit der Ansicht von Williams in Einklang stehen, nach der in der Legierung von der Zusammensetzung MnSb die Verbindung Mn_3Sb_2 enthalten wäre.

Wedekind betrachtet als Träger der Magnetisierbarkeit die Verbindung MnSb, deren ferromagnetische Eigenschaften sehr stark durch Beimengungen herabgesetzt werden sollen. Das Antimonid MnSb nimmt in der Magnetisierungsspirale oder beim Bestreichen mit einem Magneten remanenten Magnetismus von ziemlicher Konstanz an. Kompakte Stücke sind Leiter des elektrischen Stromes, während das gepreßte Pulver einen sehr großen Widerstand hat.

Mangan und Wismut. Auch das stark diamagnetische Wismut verleiht dem Mangan paramagnetische Eigenschaften (Heusler, Wedekind).

Wedekind und Veit[184a]) haben die Verbindung **MnBi** auf aluminothermischem Wege aus Manganthermit und Wismut erhalten. Unter der Korundschlacke fanden sie einen tellerartigen Regulus und zwischen diesem und dem Tiegelboden in einem Hohlraum Kristalle, die vorwiegend aus Oktaedern und achtkantigen Säulen mit abgestumpften Kanten bestanden, prächtige Anlauffarben zeigten und sich kräftig magnetisch erwiesen. Der Regulus selbst war unmagnetisch und bestand hauptsächlich aus Mangan; zerstoßen und mit konzentrierter Salzsäure behandelt, hinterließ er einen magnetischen Rückstand von MnBi. Dasselbe Wismutid bildet sich auch beim Erhitzen einer Mischung von Mn und Bi im Atomverhältnis 1:1 im Wasserstoffstrom vermittelst einer Leuchtgas-Sauerstoffflamme. Die Untersuchung der zurückbleibenden Masse zeigte, daß das leicht schmelzbare und spezifisch schwere Wismut auf den Tiegelboden gesunken war, während das leichtere und schwer schmelzbare Mangan sich oben angesammelt hatte; die Vereinigung der beiden Elemente erfolgte nur an der Berührungsfläche, als die für die Bildung der Verbindung erforderliche Temperatur erreicht war.

Das von Wedekind und Veit erhaltene Wismutid zersetzt sich, fein zerrieben, leicht durch warmes Wasser unter Bildung eines schwarzen schwammigen Rückstandes. Gegen Säuren ist es sehr empfindlich, nur konzentrierte Salzsäure wirkt sehr langsam ein. Durch Chlor wird es bei ganz gelindem Erwärmen rasch zersetzt.

Hilpert und Dieckmann[182a]) haben einen Regulus von Manganwismutid in derselben Weise erhalten, wie dies oben für das Antimonid angegeben wurde. Der vollständig durchgeschmolzene, einheitliche Regulus hatte eine silberweiße Farbe, wurde jedoch an der Luft nach längerem Liegen dunkel. Chemisch verhielt er sich wie das von denselben Autoren dargestellte Antimonid.

Mangan und Vanadium. Arrivaut hat Legierungen der beiden Metalle auf aluminothermischem Wege dargestellt und durch Behandeln mit alkoholischer Essigsäure Rückstände erhalten, die den Formeln Mn_6V und Mn_4V entsprachen.

V-Gehalt	Angew. Reagens	Mittlere Zusammensetzg. des Rückstandes		Berechnet		Dichte bei 0°
		Mn	V	Mn	V	
5,28 %	5 proz. alkoholische Essigsäure	Kein Rückstand				—
von 10,51 bis 12,60 %	5 proz. alkoholische Essigsäure	86,18	13,46	für Mn_6V 86,52	13,48	7,24
von 17,84 bis 18,50 %	30 proz. alkoholische Essigsäure	81,08	20,01	für Mn_4V 81,10	18,90	7,12
von 29,25 bis 45,29 %	verd. HCl	Kein Rückstand				—

Beide Verbindungen sollen kristallinische, glänzende, nicht magnetische Pulver darstellen. Sie werden von Mineralsäuren in der Kälte rasch gelöst, Essigsäure hat viel schwächere Wirkung, besonders auf die Verbindung Mn_4V. Chlor und Sauerstoff wirken bei Rotgluttemperatur unter Erglühen ein. Geschmolzene Alkalicarbonate und Nitrate lösen die Verbindungen rasch auf.

Keine der beiden angegebenen Verbindungen von Mn und V entspricht im Typus den Verbindungen, die Mn mit den anderen Elementen der fünften Gruppe bildet, vielmehr scheint sich V dem Mn gegenüber wie Cr und Mo zu verhalten; doch sind die Typen der Verbindungen des Mangans mit diesen beiden Elementen nicht sichergestellt.

Mangan und Kohlenstoff. Es werden verschiedene Kohlenstoffverbindungen des Mangans angegeben, von denen aber nur eine mit Sicherheit existiert. Nach Brown[205]) soll beim Glühen von $Mn(SCN)_2$ und $Mn(CN)_2$ MnC bzw. MnC_2 entstehen. Diese Carbide sollen leichte, brennbare Pulver darstellen und bei langsamer Ausführung der erwähnten Zersetzungen auch kristallinisch in farblosen, stark glänzenden Oktaedern zu erhalten sein. Diese Angaben Browns bedürfen jedenfalls noch der Bestätigung. Nach Gautier und Hallopeau[206]) bedeckt sich Mn, das bei 1300 bis 1400^0 der Wirkung von CS_2 ausgesetzt wird, mit einer schwärzlichen Kruste, die aus MnS und einem Carbid MnC_2 bestehen soll; ersteres geht bei der Behandlung mit verdünnten Säuren in Lösung, während letzteres in schwarzen, mikroskopischen, glänzenden Oktaedern zurückbleibt.

Das bestdefinierte Mangancarbid ist $\mathbf{Mn_3C}$, Trimanganocarbid; es wurde zuerst von Troost und Hautefeuille angegeben. Diese Forscher haben die Chlorierungswärme gemessen, die bei der Einwirkung von $HgCl_2$ auf kohlenstoffhaltiges Mangan entwickelt wird. Sie fanden, daß bei einem Gehalt von 4,8 Proz. C 1190 cal, bei einem solchen von 5,8 Proz. C nur 1010 cal frei werden. Ein mit Kohlenstoff gesättigter Regulus, der einen Gehalt von 6,7 Proz. aufwies, wurde von $HgCl_2$ schwer angegriffen und entwickelte noch weniger Wärme als die vorher erwähnte Legierung, nämlich nur 260 cal. Die große Abnahme der Chlorierungswärme mit steigendem C-Gehalt deutet nach den französischen Autoren darauf hin, daß Mn und C eine stabile, gut definierte Verbindung eingehen. Sie konnten in der Tat durch sehr langsame Abkühlung eines stark gekohlten Metalls Spaltungskristalle (solides de clivage) von der Formel Mn_3C erhalten.

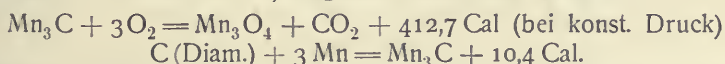
In bequemer Weise läßt sich nach Moissan[207]) das Carbid durch Erhitzen eines Gemenges von Manganoxyduloxyd mit dem vierten Teil seines Gewichts an Zuckerkohle im elektrischen Ofen erhalten. Wegen der Leichtflüchtigkeit des Mangans bei der Temperatur des elektrischen Ofens wird die Reaktion zweckmäßig in einem an einem Ende verschlossenen Kohlerohr vorgenommen. Bei Anwendung eines Stroms von 350 Amp. bei 50 Volt war die Reaktion nach ungefähr fünf Minuten beendet, bei einem solchen von 900 Amp. und 40 Volt erfolgte sie fast augenblicklich. Das Carbid bildet sich zwischen 1500^0 und 3500^0. Es kann auch durch Schmelzen von Calciumcarbid mit Mn_3O_4 [208]) oder $MnCl_2$ [209]) im elektrischen Ofen erhalten werden.

Ruff und Gersten[207a]) bereiteten das Mangancarbid im elektrischen Vakuumofen, indem sie aluminothermisch gewonnenes Mangan etwa 20 Minuten

lang bei 1600° im Kohletiegel unter einem Druck von 20 mm mit Kohlenstoff sättigten; die erhaltenen Kristallnadeln und der gepulverte Regulus wurden durch Abschlämmen mit Acetylentetrabromid von Graphit und Kohle befreit, mit Alkohol und Äther gewaschen und entsprachen dann mit 6,8 Proz. C der Formel Mn_3C.

Das Carbid stellt eine kristallinische Masse von metallischem Aussehen und blätterigem Bruch dar. Es wird schon von Gips geritzt, so daß die Härte nur 1 bis 2 beträgt. Spezifisches Gewicht 6,89 bei 17°. Während die Mangansilicide stets unmagnetisch sind, ist nach Wedekind[170, 210]) das im elektrischen Ofen erhaltene Carbid Mn_3C magnetisch.

Nach Gin und Leleux[211]) zersetzt sich Mn_3C bei den höheren Temperaturen des elektrischen Ofens; die Dissoziationstemperatur liegt niedriger als die Verflüchtigungstemperatur. Bei der Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe fand Le Chatelier[212]) folgende thermische Werte:



$$Mn_3C + 3O_2 = Mn_3O_4 + CO_2 + 412{,}7 \text{ Cal (bei konst. Druck)}$$
$$C \text{ (Diam.)} + 3\,Mn = Mn_3C + 10{,}4 \text{ Cal.}$$

Hiervon nur wenig abweichend finden Ruff und Gersten für die Verbrennungswärme des Mangancarbids 411 Cal, für seine Bildungswärme (aus Graphit) + 13 Cal. Die — wenn auch nicht sehr große — positive Bildungswärme entspricht der verhältnismäßig großen Beständigkeit des Mangancarbids.

Nach Wraight[97]) läßt sich Mangancarbid, wenigstens in fester Lösung mit Eisencarbid (Ferromangan), durch Oxyde (MnO_2, ZnO, CuO), ferner durch Gase (H_2, O_2, CO_2) und durch Ca, Al nicht entkohlen. Dagegen wird Mn_3C von Fluor schon in der Kälte angegriffen, von Chlor erst bei höherer Temperatur; es verbrennt in O_2 sowie in den niederen Stickoxyden bei schwachem Erhitzen. Gasförmiges NH_3 wirkt bei Dunkelrotglut unter Bildung von Mangannitrid und Wasserstoffentwicklung ein. An feuchter Luft zerfällt das Carbid nach einiger Zeit zu Pulver, da es sich mit Wasser nach der Gleichung:



$$Mn_3C + 6\,H_2O \rightarrow 3\,Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2$$

zersetzt, während Fe_3C selbst gegen siedendes Wasser beständig ist. Auch verdünnte Säuren lösen Mn_3C unter Bildung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Nach Cloëz[213]) ist ein Ferromangan mit 5 Proz. gebundenem Kohlenstoff, 56,8 Proz. Fe und 38,2 Proz. Mn gegen siedendes Wasser beständig, mit verdünnter H_2SO_4 behandelt, gibt es dagegen sehr große Mengen von Kohlenwasserstoffen der Methan- und der Äthylenreihe ab. Umgekehrt zersetzt ein Ferromangan mit 82 Proz. Mn, 9,5 Proz. Fe und 5 Proz. gebundenem C bei 100° leicht Wasser, indem sich Wasserstoff und andere Gase, darunter Kohlenwasserstoffe, entwickeln und ölige Tropfen bilden. In diesem Verhalten ähnelt das Carbid des Mangans dem des Urans. Eine Erklärung der Bildung von CH_4 und H_2 hat Berthelot[214]) zu geben versucht.

Mangan-Kohlenstoff-Legierungen. Eine eingehende Untersuchung über die Schmelzen mit geringeren Kohlenstoffgehalten, als der Formel Mn_3C entspricht, verdanken wir Stadeler[92]). Dieser erhitzte Zuckerkohle mit geschmolzenem Mangan im Stickstoffstrom. Für eine Temperatur von etwa 1430° fand er, in Übereinstimmung mit Roberts und Wraight, daß der höchste erreichbare Kohlenstoffgehalt 3,6 Proz. war. Um zu einem größeren Kohlenstoffgehalt gelangen zu können, muß man noch höhere Temperaturen

anwenden; so konnte Stadeler beim Erhitzen auf etwa 2000° einen der Formel Mn_3C entsprechenden Gehalt von 6,72 Proz. C erreichen, den er als den Sättigungsgrad des Mn für C betrachtet. Hiergegen muß bemerkt werden, daß Moissan bei der Reduktion von MnO durch Kohle im elektrischen Ofen Reguli erhalten haben will, die einen Kohlenstoffgehalt bis zu 14,59 Proz. aufwiesen.

Die Punkte beginnender Erstarrung steigen vom Schmelzpunkt des Mangans mit dem Kohlenstoffgehalt, erreichen bei 3,32 Proz. C und 1271° ein Maximum und fallen dann bei weiterer Kohlenstoffaufnahme wieder bis 1217° (vgl. Fig. 3). Man beobachtet also das Umgekehrte wie bei den FeC-

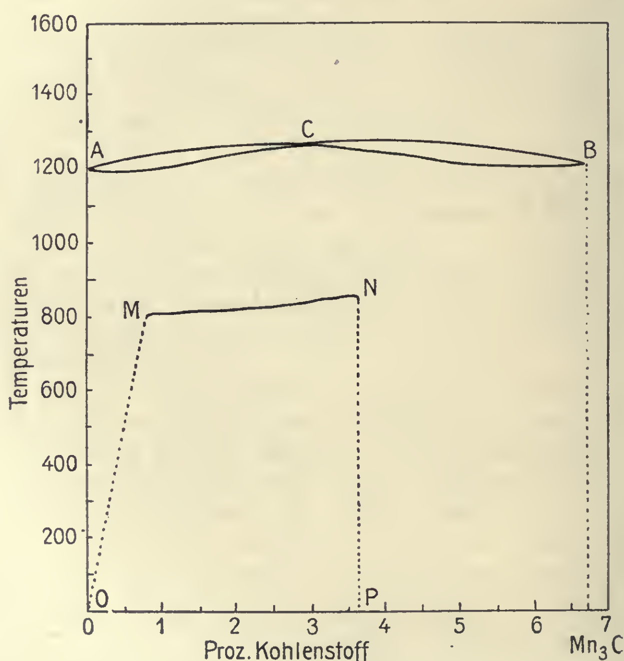


Fig. 3. Zustandsdiagramm der Mn-C-Legierungen nach Stadeler.

Legierungen, bei denen bekanntlich der Erstarrungspunkt für je 1 Proz. C um etwa 100° fällt.

Die Erstarrung vollzieht sich innerhalb von Kristallisationsintervallen. Das Kristallisationsintervall, das naturgemäß beim Schmelzpunkt des Mangans null ist, vergrößert sich bis zu 0,72 Proz. C, wird dann wieder geringer, um bei 3,01 Proz. C, also in der Nähe des maximalen Erstarrungspunktes, null zu werden. Es nimmt dann wieder zu bis 5,25 Proz. C und verschwindet wieder nach 6,72 Proz. C hin (entspr. Mn_3C). Außer den Erstarrungspunkten und den Kristallisationsintervallen lassen die Abkühlungskurven der Schmelzen mit einem Gehalt zwischen 0,7 und 3,60 Proz. C einen zweiten Haltepunkt bei 820 bis 855° erkennen. Am Mn für sich wurde nach der Erstarrung nicht die geringste Andeutung von Haltepunkten beobachtet.

Aus den mitgeteilten experimentellen Angaben geht hervor, daß Mn und Mn_3C eine lückenlose Reihe von Mischkristallen geben; von Mn bis zum

Erstarrungsmaximum zeigt die mikroskopische Beobachtung ungefärbte polygonale Körner, während rechts vom Maximum bis zu Mn_3C die Mischkristalle wohlausgebildete nadelförmige Individuen darstellen, welche anscheinend einem anderen Kristallsystem angehören. Die erstarrte Schmelze mit 6,72 Proz. C (Mn_3C) besteht aus einem Aggregat von Nadeln; das Mangancarbid weist also eine ähnliche Struktur wie das Triferrocarbid, der Zementit Fe_3C, auf.

Abschreck- und Anlaßversuche in Verbindung mit mikroskopischen Beobachtungen haben es wahrscheinlich gemacht, daß die Haltepunkte oberhalb 800° von einer Entmischung der Mischkristalle hervorgerufen werden. Bei 0,7 Proz. C und 817° verschwindet die Löslichkeit von Mn_3C in Mn nahezu völlig. Einzelne Haltepunktsbestimmungen weisen darauf hin, daß mit abnehmendem C-Gehalt die Entmischungstemperatur ebenfalls fällt. Deshalb ist im Diagramm der letzte Haltepunkt bei 817° mit dem Nullpunkt des Koordinatensystems verbunden, und die so entstandene Linie kann schätzungsweise als die Löslichkeitslinie zwischen 0 und 0,7 Proz. C betrachtet werden. Oberhalb 0,7 Proz. C steigt die Löslichkeitslinie mit dem C-Gehalt um 38° und erreicht ihr Maximum mit 3,6 Proz. C bei 855°. Von hier an fehlt jede Andeutung von Haltepunkten und man muß infolgedessen annehmen, daß von diesem Punkte an die Löslichkeitskurve einen senkrechten Verlauf nach unten nimmt. Innerhalb der Löslichkeitslücke OMNP hat man ein Gemisch von zwei Arten von Mischkristallen, MO und NP, die unter dem Mikroskop dunkel und hell erscheinen.

Besondere Versuche ergaben, daß Mn sich nicht mit Kohle zementieren läßt, daß also der Kohlenstoff im Mangan nicht in elementarer Form auftritt, sondern als in Mangan gelöstes Mangancarbid. Dementsprechend zeigen langsam abgekühlte Schmelzen einen weißen, silberartigen Bruch. Ein steigender Si-Gehalt, der bekanntlich beim Eisen die Lösungsfähigkeit für Kohlenstoff vermindert und die Graphitausscheidung erhöht, ist beim Mangan wirkungslos.

Das spezifische Gewicht der Schmelzen nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalte ab, indem bei 6,72 Proz. C der Wert von 6,888, das spezifische Gewicht des reinen Carbids, erreicht wird:

Proz. C	0,00	0,96	3,01	6,72
spez. Gew.	7,089	7,053	6,985	6,888.

Alle Schmelzen mit über 3 Proz. C zerfallen unter Wasser sofort, an der Luft erst nach einigen Tagen, die hochprozentigen dagegen schon nach einigen Stunden. Nach Stadeler sollen sich die Mn-C-Legierungen selbst in einem luftdicht verschlossenen und versiegelten Gläschen nur wenige Wochen halten. Da der Boden des Gläschens jedesmal nach außen gedrückt wurde und eine Wirkung der Feuchtigkeit wohl ausgeschlossen war, ist nicht leicht verständlich, wie unter solchen Umständen die Zersetzung des Carbids erfolgen kann. Auf hohe Temperatur erhitzt, zerfallen nach Stadeler die Schmelzen mit einem höheren Gehalt als 3 Proz. C, auch bei Ausschluß von Feuchtigkeit. Das Carbid wird wohl durch den Luftsauerstoff verbrannt. Ein 14 Stunden lang bei 1100° erhitztes Stück eines Regulus mit 6,72 Proz. C war zerfallen und bestand in der Tat nur aus Manganoxyd.

Für die Konstitution der Eisensorten des Handels hat das Mangan und sein Carbid eine große Bedeutung. Mangan ist mit Eisen isomorph und

bildet eine dem Zementit Fe_3C analoge Verbindung. Wir haben also einerseits vollkommene Mischbarkeit der Metalle, andererseits der entsprechenden Zementite. Da aber der Manganzementit eine beständige Verbindung ist und die Eigenschaften isomorpher Mischungen sich additiv aus den Eigenschaften ihrer Komponenten zusammensetzen, so wird der Eisenzementit in Anwesenheit von Mn_3C weit beständiger. Mangan hat also im Fe-C-System eine entgegengesetzte Wirkung als Si. Es verhindert die Graphitabscheidung und führt zur Bildung von weißem Gußeisen, d. h. es erhält das labile Zementitsystem. Anwesenheit von 1 Proz. Mn genügt schon, um die Bildung von Temperkohle zu verhindern.

Doppelcarbide von Mangan und Eisen. Durch anodischen Angriff[215]) oder durch Behandeln mit geeigneten Reagenzien[216]) hat man aus manganreichen Ferromanganen Rückstände erhalten, die als definierte Doppelcarbide des Mangans und des Eisens angesehen wurden. Carnot und Goutal[216]) wollen die Verbindungen

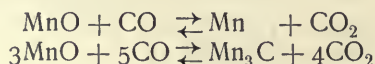


$$4\,Mn_3C \cdot Fe_3C, \quad 2\,Mn_3C \cdot Fe_3C, \quad Mn_3C \cdot 2\,Fe_3C$$

erhalten haben. Die erste von ihnen bleibt beim Behandeln eines 75 proz. Ferromangans unter Abschluß der Luft mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumacetat zurück. Der kristallinische Rückstand wird durch siedendes Wasser nicht angegriffen, ist dagegen in sehr verdünnter kalter Essigsäure löslich. Das zweite Doppelcarbid Mn_2FeC wird aus Ferromanganen mit 60 bis 74 Proz. Mn, das dritte $MnFe_2C$ neben dem vorigen aus Ferromanganen mit 35 bis 60 Proz. durch Behandeln mit kalter $^1/_{20}$ n Essigsäure erhalten. Beide werden durch siedendes Wasser angegriffen.

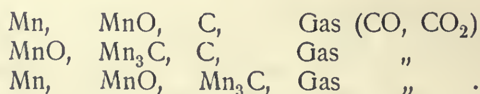
Ob hier wirkliche Verbindungen oder isomorphe Mischungen vorliegen, kann man nach den vorhandenen Angaben nicht entscheiden.

Auch auf die Vorgänge im Hochofen hat die Anwesenheit von Mangan in den Eisenerzen einen bedeutenden Einfluß. Mangan ist ein Metall, das sehr viel weniger edel ist als das Eisen; infolgedessen sind für gegebene Temperatur die Gleichgewichte der Vorgänge:



$$MnO + CO \rightleftarrows Mn + CO_2$$
$$3MnO + 5CO \rightleftarrows Mn_3C + 4CO_2$$

mehr zugunsten der linken Seiten gelegen als beim Eisen. Dies bedingt gegenüber dem Eisen viel niedrigere Gleichgewichtsdrucke für die monovarianten Systeme:



Mn,	MnO,	C,	Gas (CO, CO_2)
MnO,	Mn_3C,	C,	Gas „
Mn,	MnO,	Mn_3C,	Gas „ .

Die Erfahrung lehrt, daß bei der Reduktion der Manganoxyde durch Kohlenstoff und Kohlenoxyd stets Carbid erhalten wird; es scheint, daß das Oxydul sich leichter zu Carbid als zu Metall reduzieren läßt und daß die zur Zementation nötige Kohlenoxydkonzentration kleiner ist als die zur Reduktion erforderliche. Die beim Mangan auftretenden Gleichgewichtsdrucke sind sehr klein. CO wird bis über 1000^0 von Mn glatt und vollständig unter starker Wärmeentwicklung absorbiert; erst gegen 1200^0 nehmen die Gleichgewichtsdrucke meßbare Werte an.

Schenck, Semiller und Falcke[218]) haben den Einfluß des Mangangehalts auf das Gleichgewicht: Zementit, Eisen, Oxydul, amorpher Kohlen-

stoff, Gas bestimmt; Fig. 4 veranschaulicht die Verhältnisse. Mit zunehmendem Mangangehalt des Eisens werden die Gesamtdrucke $CO + CO_2$ immer kleiner und, da ja $[CO]^2/[CO_2]$ in Gegenwart von Kohle bei gegebener Temperatur konstant ist, wird das Verhältnis $[CO]/[CO_2]$ immer größer, d. h. die Reduktionskraft des CO wird kleiner.

Es ergibt sich daraus das praktische Resultat, daß mit zunehmendem Mangangehalt der Eisenerze die zur Reduktion erforderliche Temperatur steigt und damit die Gefahr der Reoxydation des Metalls und der Kohlenstoffabscheidung aus CO zunimmt.

Die technischen Erfahrungen lehren in der Tat, daß mit steigendem Mn-Gehalte der zu erschmelzenden Legierung auch die Ofentemperatur und der

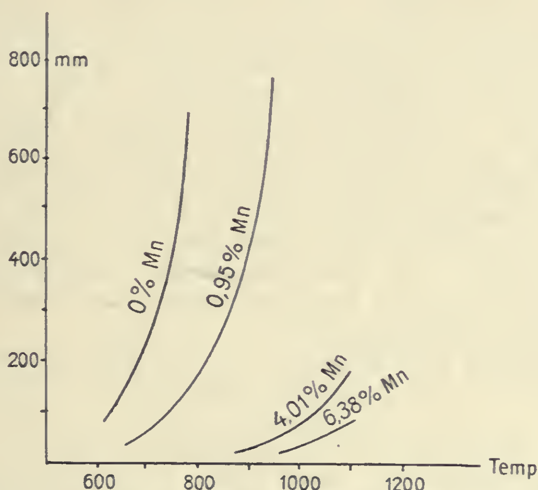


Fig. 4. Einfluß des Mangans auf den Gasdruck im Hochofen-Gleichgewicht nach Schenck.

Gehalt der Schlacken an Basen (besonders MnO) erhöht wird und daß die Gichtgase bei der Herstellung von Fe-Mn-Legierungen reicher an CO sind, als bei der Reduktion von manganärmeren Eisenoxyden.

Mangan und Silicium. Wöhler[55]) hat zuerst erkannt, daß das Mangan von Brunner siliciumhaltig und deshalb verhältnismäßig leichter schmelzbar und weniger veränderlich an der Luft war als das Mangan von Deville. Er versuchte darauf ein siliciumreicheres Metall oder vielleicht eine bestimmte Verbindung der beiden Elemente durch Einwirkung von Natrium auf Gemenge von $MnCl_2$, Alkalifluoriden und Si-haltigen Stoffen zu erhalten; in dem Si-reichsten Metallregulus, den er bekam, beobachtete er kleine Höhlungen, die mit stahlähnlichen, prismatischen Kristallen bedeckt waren. Nach Rüpke enthielten sie 13 Proz. Si, ungefähr der Formel Mn_5Si entsprechend.

In ähnlicher Weise ist später Brunner[60]) verfahren; Sefstrom[219]) reduzierte dagegen Manganoxyde und Kieselsäure mittelst Kohle, und Warren[220]) ließ auf ein beliebiges Manganoxyd überschüssiges Silicium einwirken.

Troost und Hautefeuille[52]) gelangten auf Grund thermochemischer

Messungen zu der Ansicht, daß Mn und Si stabile, den Mangancarbiden ähnliche Verbindungen geben müßten. Sie fanden, daß die Legierungen mit 8,3 Proz. und 12 Proz. Si (neben 1 Proz. C) durch nasses Quecksilberchlorid sehr rasch angegriffen werden. Die entwickelten Wärmemengen waren kleiner als diejenigen, welche die unverbundenen Komponenten geben würden.

1 g Silicid mit	8,3% Si und	1% C	entwickelte	1330 cal,	berechnet 2160 cal,
1 „ „	„ 12% . „	„	„ „	1250 „	„ 2280 „ .

Die Vereinigung von Mn und Si geht also unter Wärmeentwicklung vor sich. Die berechneten Werte sind auf der Grundlage ermittelt worden, daß Mangan mit 1 Proz. C 1910 cal, kristallinisches Silicium 5140 cal/g entwickeln würde.

Mit den Mangansiliciden haben sich später Vigouroux[221]) und Lebeau[222]) eingehend beschäftigt und die Verbindungen Mn_2Si, MnSi, $MnSi_2$ isoliert. Eine Verbindung Mn_5Si konnte Lebeau nicht erhalten. Die Verbindungen Mn_2Si und MnSi entsprechen analogen Eisensiliciden.

Mn_2Si wurde von Vigouroux[223]) durch Erhitzen eines Gemenges von Mn und Si oder von Kieselsäure, Manganoxyd und Zuckerkohle im elektrischen Ofen dargestellt. Das erhaltene Produkt war aber durch Graphit und Siliciumcarbid verunreinigt. Rein wurde es durch Erhitzen eines Gemenges von Si und Manganoxyd im Wasserstoffstrom auf eine dem Erweichungspunkte des Porzellans nahe Temperatur erhalten. Von demselben Forscher wurde das Silicid auch durch direkte Einwirkung von Si auf Mn und durch Reduktion von Manganoxyd mit Silicium hergestellt.

Lebeau erhitzte ein Gemenge von 100 g einer Mn-Cu-Legierung mit 22,35 Proz. Mn und 10 g kristallisierten Siliciums in einem bedeckten Kohletiegel 2 Minuten lang im elektrischen Ofen durch einen Strom von 400 Amp. und 70 Volt. Länger darf die Erhitzung nicht dauern, da man sonst ein durch Graphit verunreinigtes Produkt erhält. Der entstandene Metallregulus wird wechselweise mit verdünnter Salpetersäure und verdünnter Natronlauge behandelt. Der Rückstand ist kristallinisch und sehr homogen. Diese Verbindung hat Lebeau auch auf anderem Wege erhalten. Man gibt in einen feuerfesten Tiegel, der vorher im Perrot-Ofen bis zur Rotglut erhitzt ist, eine Mischung von 184 g Na, 264 g K_2SiF_6, 92 g Mn_3O_4 und 100 g Cu; sind die Stoffe vollkommen trocken, so erfolgt die Reduktion sofort in sehr ruhiger Weise. Man erhitzt darauf noch 20 Minuten und läßt langsam erkalten. Die geschmolzene Masse, die sich leicht vom Tiegel entfernen läßt, wird, wie oben beschrieben, behandelt; man erhält die Verbindung Mn_2Si in Form von schön ausgebildeten, glänzenden Säulen mit Winkeln von annähernd 60°, aber ohne Endflächen[222a]).

Vigouroux[224]) suchte dasselbe Silicid auch auf aluminothermischem Wege darzustellen. Ein Gemisch von 120 g SiO_2, 300 g Mn_2O_3 und 150 g Al wurde in einem mit MgO ausgefütterten Tiegel durch eine Zündpille zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsmasse wurde langsam in einem Perrot-Ofen erkalten gelassen, darauf gepulvert und mit heißer 2 proz. Salzsäure behandelt; die zurückbleibenden kleinen Kristalle wurden rasch mit HF-haltigem Wasser gewaschen. Das so erhaltene Silicid wird im Gegensatz zu dem Produkt von Lebeau durch heiße HCl und HNO_3 angegriffen.

Wedekind und Veit[184a]) erhielten Mn_2Si aus Manganthermit und Silicium. Der entstandene kristallinische und harte Regulus wurde nach dem

Pulvern zunächst mit Salzsäure, sodann mit warmer 10proz. Natronlauge behandelt. Das zurückbleibende, kristallinische, grauschwarze Pulver erwies sich im Gegensatz zu den Angaben von Vigouroux[223]) gegen Säuren verhältnismäßig beständig und nur in Flußsäure leicht löslich. Schmelzendes Alkali bildet damit Manganat und Silicat.

Die Verbindung Mn_2Si ritzt Glas, aber nicht Quarz; sie ist sehr spröde. In größerer Menge zeigt sie metallisches, stahlgraues Aussehen. Spezifisches Gewicht 6,2 nach Lebeau, 6,6 nach Vigouroux bei 15°. Mn_2Si ist nach Wedekind stets unmagnetisch.

MnSi. Carnot und Goutal[216]) fanden in den Rückständen der Auflösung des Roheisens in verdünnter H_2SO_4 bei Luftabschluß ein Mangansilicid. Dieses entspricht aber nur einer geringen Menge des im Gußeisen enthaltenen Siliciums und konnte auch nie ganz rein erhalten werden, so daß sich die Formel MnSi nur indirekt ableiten ließ.

Lebeau hat das Silicid MnSi in ähnlicher Weise wie Mn_2Si erhalten und gereinigt; nur die Mengenverhältnisse der reagierenden Stoffe waren dabei andere. Nach seiner ersten Methode ließ er 100 g Mangankupfer (mit 22,35 Proz. Mn) auf 25 g Silicium einwirken; nach der zweiten schmolz er 215 g K_2SiF_6, 23 g Mn_3O_4, 50 g Cu und 109 g Na zusammen.

Die Verbindung MnSi bildet schöne, metallglänzende, reguläre Tetraeder[222a]); ihre Härte liegt zwischen 8 und 9; sie ritzt Topas, aber nicht Korund. Dichte 5,90 bei 15°.

$MnSi_2$. De Chalmot[225]) hat als erster dieses Silicid durch Reduktion einer Mischung von 40 Teilen Quarz, 5 Teilen Mn_3O_4, 15 Teilen Kohle und 15 Teilen CaO im elektrischen Ofen erhalten. Die Zusammensetzung bestimmte er indirekt, weil Si beigemengt war.

Nach Lebeau bildet sich die Verbindung $MnSi_2$, wenn Mangankupfer mit der 8 bis 10fachen Menge Silicium geschmolzen wird. Es bildet sich auch bei der Reduktion des Manganoxyds durch Na bei Anwesenheit von Cu und K_2SiF_6. Nach der Behandlung der Reaktionsmasse mit HNO_3 wird der kristallinische Rückstand mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade mit sehr verdünnter Natronlauge behandelt. Das reine Silicid wird weder von Salpetersäure noch von Alkalilauge angegriffen.

Es bildet sehr kleine, augenscheinlich oktaedrische, dunkelgraue Kristalle vom spezifischen Gewicht 5,24 bei 13°.

Gin[226]) will durch Reduktion von Rhodonit im elektrischen Ofen ein Silicid Mn_3Si_2 erhalten haben, dessen Existenz aber von Lebeau[227]) bestritten wurde. Dieses Silicid soll schöne, lange (bis zu 5 cm), prismatische Kristalle bilden, die wie poliertes Nickel glänzen.

Die drei von Lebeau erhaltenen Silicide werden sämtlich von Chlor angegriffen: $MnSi_2$ schon gegen 500°, seine Verbrennung erfolgt sehr rasch; Mn_2Si erst gegen 600° und MnSi erst bei einer noch höheren Temperatur. In allen drei Fällen bildet sich $MnCl_2$ und $SiCl_4$, das vom Chlorstrome weggeführt wird. Brom wirkt ähnlich wie Chlor; die Silicide werden durch dieses in derselben Reihenfolge angegriffen. Jod wirkt energisch unter Feuererscheinung auf $MnSi_2$ und Mn_2Si; das Silicid MnSi wird dagegen selbst bei der Erweichungstemperatur des böhmischen Glases von Jod nicht merklich angegriffen.

Die drei Mangansilicide werden durch gasförmige Halogenwasserstoffsäuren sehr leicht zersetzt; durch HCl z. B. bei etwa 500°.

In Sauerstoff und in Wasserdampf werden sie oxydiert, aber erst oberhalb 1000⁰ in merklichem Maße. Schwefelwasserstoff wirkt auf sie unter 800⁰ nicht ein.

Flußsäure löst die drei Silicide sehr leicht auf. Konzentrierte Salzsäure zersetzt die Verbindung Mn_2Si allmählich, MnSi dagegen nur oberflächlich so daß die beiden Verbindungen auf diesem Wege getrennt werden können. MnSi wird selbst von kochender konzentrierter Salzsäure nicht verändert.

Keines der Silicide wird von verdünnter oder konzentrierter Salpetersäure, in der Kälte oder in der Wärme, angegriffen.

Die Einwirkung der verdünnten Alkalien ist verschwindend gering; konzentrierte Alkalilauge wirkt um so rascher, je siliciumreicher das Salicid ist. Geschmolzeue Alkalihydroxyde wirken sehr heftig ein.

Die Existenz der beschriebenen Silicide war von den oben erwähnten Forschern nur durch Rückstandsanalyse wahrscheinlich gemacht worden; Doerinckel[228]) hat die Mischungen von Mn und Si thermoanalytisch und mikroskopisch untersucht, dabei aber die obigen Angaben nicht ganz bestätigt gefunden.

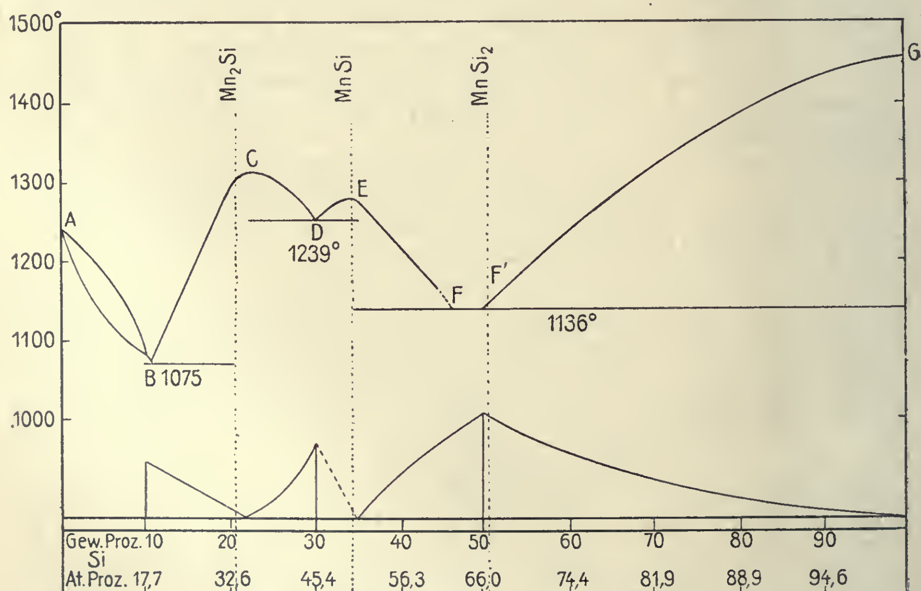


Fig. 5. Erstarrungsdiagramm der Mangan-Silicium-Mischungen nach Doerinckel.

Erstarrungsdiagramm der Mangan-Silicium-Legierungen (vgl. Fig. 5) Der Schmelzpunkt des Mn (A) wird durch wenig Si erniedrigt, aus der Schmelze scheidet sich eine Reihe von Si-haltigen Mischkristallen aus, die bis zu 10 Proz. Si enthalten.

Die Kurve BCD umfaßt die Temperaturen des Kristallisationsbeginnes für die Schmelzen mit 10 bis 30 Proz. Si. Der eutektische Punkt B fällt auf die Konzentration von etwa 12 Proz. Si; bei etwa 21,3 Proz. Si hat die Kurve ein Maximum bei 1316⁰, welches sehr nahe der Zusammensetzung der Verbindung Mn_2Si (20,49 Proz.) entspricht. Dementsprechend wird die Zeitdauer der eutektischen Kristallisationen bei 1075⁰ und bei 1239⁰ für diese Zusammensetzung null.

Zwischen 30 und 45 Proz. Si findet sich bei 33,75 Proz. Si und einer Temperatur von 1280° ein zweites Maximum auf der Kurve D E F, die den Kristallisationsanfang dieser Schmelzen darstellt. Die Verbindung MnSi entspricht einem Si-Gehalt von 34,05 Proz. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 1136° ist bei 35 Proz. Si null; die mikroskopische Beobachtung der entsprechenden Legierung zeigt, daß die ganze Masse aus den abgerundeten Kristallen der Verbindung MnSi besteht. Die Kristalle von MnSi sind in der Legierung von 45 Proz. Si nur noch in sehr geringer Menge vorhanden; in dem Maße aber, wie das MnSi abnimmt, wächst die Menge eines anderen Strukturelements, das sich durch seine schöne parallele Riffelung auszeichnet und bei 45 Proz. Si fast die ganze Schlifffläche einnimmt. Die Schliffe des Regulus von 50% Si zeigen neben dieser durch ihre Parallelstreifung ausgezeichneten Kristallart schon erhebliche Mengen von primär ausgeschiedenem Silicium. Die Zusammensetzung dieser charakteristischen Kristalle konnte durch die thermische Analyse nicht ermittelt werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Schmelzkurve zwischen 45 und 50 Proz. Si ein sehr flaches verdecktes Maximum aufweist; das Konzentrationsintervall ist aber sehr klein und die Temperaturunterschiede sind zu gering, um sichere Beobachtungen zu gestatten. Doerinckel glaubt, die Möglichkeit, daß die Kristallart der Formel $MnSi_2$ (50,75 Proz. Si) entspricht, ausschließen zu können; die von ihm angeführten Gründe rechtfertigen aber diese Schlußfolgerung nicht.

Die Kristallisation der Schmelzen von 50 bis 100 Proz. Si (Kurvenstück F G) ist einfach; es scheidet sich primär Si aus, während bei 1136° das gestreifte oben erwähnte Strukturelement neben Si auskristallisiert.

Mangansiliciumlegierungen werden zu metallurgischen Zwecken im großen auf elektrothermischem oder aluminothermischem Wege dargestellt.

Mangan und Zinn. Das Diagramm der Mangan-Zinn-Legierungen wurde von Williams[186]) aufgenommen. Die Metalle lösen sich in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen. Wie aus Fig. 6 (s. folg. S.) ersichtlich, fällt die Schmelzkurve vom Schmelzpunkt A des Mn bis zum Schmelzpunkt des Sn; man beobachtet ferner drei deutliche Knicke der Kurve, bei B, C und D, welche die Bildung von Mn-Sn-Verbindungen andeuten. Aus den Mn-reichen Schmelzen scheidet sich das Mn nicht rein, sondern in Form Sn-haltiger Mischkristalle aus, die einen Gehalt bis zu 4 Atom-Proz. Sn haben können. Die festen Legierungen dieses Intervalles sind vollkommen homogen. Bei 989°, der Temperatur der eutektischen Horizontalen B b, setzen sich die primär ausgeschiedenen gesättigten Mischkristalle b mit der übrigen Schmelze B zur Verbindung $\mathbf{Mn_4Sn}$ um, deren Zusammensetzung aus der Lage der maximalen Kristallisationsdauer des Eutektikums Bb folgt. Die langsam abgekühlte Verbindung bildet Polyeder; sie ist nicht so spröde wie Mn; poliert, ist sie dem polierten Stahl ähnlich; sie wird von verdünnten Säuren langsamer als Mn und dessen Mischkristalle mit Sn angegriffen. Ihre Härte ist 4 bis 5.

Die erstarrten Reguli mit einem Mn-Gehalt von 96 bis 80,1 Atom-Proz. bestehen aus Kristalliten der Mischkristalle b, welche durch verdünnte HNO_3 angegriffen werden, umgeben von der Verbindung Mn_4Sn.

Bei 898° setzen sich die Kristalle der Verbindung Mn_4Sn mit der Schmelze in eine zweite Verbindung um, deren Formel $\mathbf{Mn_2Sn}$ ist und aus der Lage der maximalen Kristallisationsdauer des Eutektikums Cc und des Verschwindens des Eutektikums Dd folgt. Die Verbindung Mn_2Sn ist von der Verbindung

Mn_4Sn äußerlich sehr wenig verschieden; sie wird von verdünnten Säuren viel langsamer angegriffen als letztere. Ihre Härte ist 3 bis 4.

Die mikroskopische Betrachtung von abgekühlten Legierungen, deren Zusammensetzung zwischen B und C lag, hat diese Schlußfolgerungen bestätigt; dabei war es aber nötig, die festen Legierungen vor der Beobachtung eine Zeit lang erhöhter Temperatur (850°) auszusetzen, um gewisse Überschreitungserscheinungen zu beseitigen.

Bei der Temperatur 548°, der eutektischen Linie Dd entsprechend, bildet sich eine dritte Verbindung, wahrscheinlich **MnSn**. Die Umwandlung erfolgt

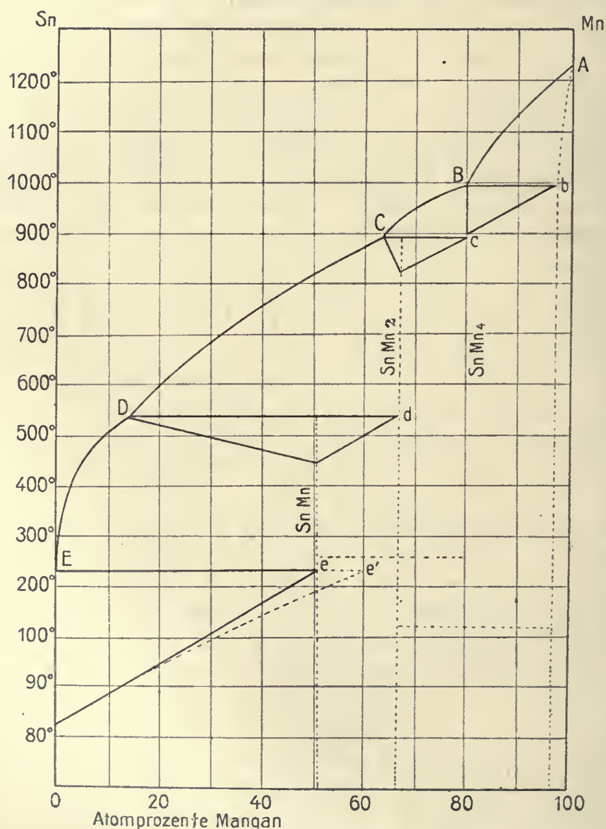


Fig. 6. Erstarrungsdiagramm der Zinn-Mangan-Legierungen nach Williams.

aber nicht vollständig, weil ein Teil der Kristalle Mn_2Sn durch die Verbindung MnSn umhüllt und so der Berührung mit der Schmelze D entzogen wird. Mikroskopisch kann man immer, auch nach langem Anlassen auf 530°, das Vorhandensein der durch Ätzmittel gelbgefärbten Verbindung Mn_2Sn, umgeben von hellem MnSn und von dunkelgeätztem Sn, beobachten. Da die maximale Zeitdauer der Kristallisation bei 548° 50,4 Atom-Proz. Mn entspricht, so erscheint die oben angegebene Zusammensetzung wahrscheinlich, wenn auch nicht sicher erwiesen. Die Verbindung MnSn ist silberweiß; sie wird von verdünnten Säuren weniger leicht angegriffen als die Verbindung Mn_2Sn; ihre Kristalle sind sehr hart und nur schwierig zu schleifen.

Mn-Sn-Legierungen mit bis zu rund 5 Atom-Proz. Sn wirken auf eine empfindliche Magnetnadel nicht ein. Mit dem Auftreten der Verbindung Mn_4Sn beginnt die Wirkung der Legierungen auf die Magnetnadel und hat bei 80,1 Atom-Proz. Mn, also bei der Zusammensetzung der Verbindung Mn_4Sn, ein Maximum. Die Magnetisierbarkeit nimmt dann mit abnehmendem Mn-Gehalt wieder ab und verschwindet nahezu bei der Verbindung Mn_2Sn. Die dritte Verbindung MnSn ist nicht merklich magnetisierbar. Die Verbindung Mn_4Sn verliert bei 115 bis 119° ihre Magnetisierbarkeit vollständig, während bei der schwächer magnetisierbaren Verbindung Mn_2Sn eine ähnliche Umwandlung bei 260 bis 265° eintritt. Die Legierungen mit Mn_4Sn zeigen auch permanenten Magnetismus.

Puschin[186a]) hat Potentialmessungen an Zinnmanganlegierungen ausgeführt und hat für die EMK von Ketten des Typus Sn n-KOH $SnMn_x$ folgende Werte gefunden:

Atom-Proz. Mn	20	33	50	55	63	65	66	68	73	75,5	75,6
Millivolt	—10	—4	—4	+16	37	33	51	46	44	755	720

Atom-Proz. Mn	77	78	80	84	86	90	100.
Millivolt	890	875	885	865	885	935	930.

Nach Puschin ist der kleine Sprung bei 50 Atom-Proz. Mn wahrscheinlich durch das Auftreten der Verbindung MnSn bedingt, während der zweite, außerordentlich scharfe Potentialsprung die Verbindung **Mn_3Sn** zu kennzeichnen scheint. Die letztere Schlußfolgerung würde zu den Ergebnissen des Diagramms von Williams nicht stimmen; es darf indessen nicht außer acht gelassen werden, daß Williams an Legierungen, deren Zusammensetzung zwischen Mn_2Sn und Mn_4Sn lag, metastabile Zustände beobachtet hat, die erst durch Anlassen bei 850° beseitigt wurden. Vielleicht hat Puschin diesen Umstand nicht berücksichtigt.

Manganboride[187, 241, 246]). Es sind zwei Manganboride bekannt, MnB und MnB_2, welche in ähnlicher Weise und unter manchen Umständen neben einander entstehen. Troost und Hautefeuille[52]) haben zuerst durch Erhitzen von Mn_3C und B_2O_3 im Kohletiegel MnB_2 dargestellt:



$$Mn_3C + 3B_2O_3 + 8C \rightarrow 3MnB_2 + 9CO.$$

In letzter Zeit haben sich fast gleichzeitig Binet de Jassoneix[188—191]) und Wedekind[192, 193]) mit der Darstellung und dem Studium der Bormanganverbindungen beschäftigt.

Binet de Jassoneix führte die Reduktion der Manganoxyde mittelst Bor im elektrischen Ofen durch. Die stark zusammengepreßte Mischung von Manganoxyd und Bor wurde auf einem Kohleschiffchen in einem elektrischen Kohlerohrofen erhitzt. War in der angewandten Mischung das Manganoxyd im Überschuß, so enthielt die Schmelze Manganmetall bis zu einem Gehalt von 97 Proz., wurde dagegen ein Borüberschuß angewandt, so entstanden borhaltige Schmelzen. Bis zu einem Borgehalt von etwa 20 Proz. beteiligt sich der Kohlenstoff des Schiffchens nicht an der Reaktion, sobald aber diese Grenze überschritten wird, werden die erhaltenen Massen schwer schmelzbar, und man findet in den Reaktionsprodukten kristallinisches Borcarbid. Im Höchstfalle wurden Schmelzen mit einem Gehalt von 28 Proz. Bor erhalten; das Borid **MnB_2** mit einem Borgehalt von 28,6 Proz. stellt also die Sättigungsgrenze des Mangans für Bor dar. Die erhaltenen Schmelzen sind spröde

und leicht zu pulvern, haben kristallinischen Bruch und zeigen oft Kristalldrusen, die aus feinen Nadeln bestehen. Erhitzt man die gepulverten Schmelzen mit einem Borgehalte von 10 bis 15 Proz. bei Dunkelrotglut in einem Chlorstrom, so erfolgt die Reaktion unter Erglühen, und unter dem geschmolzenen $MnCl_2$ findet man einen Rückstand von **MnB**, der durch schnelles Waschen mit Wasser dann mit Alkohol abgetrennt werden kann.

Bormanganschmelzen werden in der Kälte durch verdünnte H_2SO_4 oder HCl angegriffen. Diejenigen, die weniger als 15 Proz. B enthalten, werden ganz aufgelöst; im Anfange aber bleiben kleine langgestreckte prismatische Kristalle zurück, die schnell abgetrennt werden müssen, um ihre Auflösung zu verhindern. Sie bestehen aus reinem MnB. Schmelzen mit einem Borgehalt von mehr als 16 Proz. hinterlassen nach fortgesetzter Behandlung mit verdünnter HCl einen Rückstand von MnB_2, das erst von konzentrierter Säure angegriffen wird.

Wedekind stellte das Manganborid MnB_2 auf aluminothermischem Wege dar, indem er weißglühendes metallisches Mangan unter Abschluß von Luft mit amorphem Bor in Wechselwirkung brachte. Auf dem Boden eines hessischen Tiegels wurde amorphes Bor fest eingestampft und Manganthermit darauf geschüttet. Nach erfolgter Reaktion fand man unter der Korundschicht einen glänzenden, mit Kristallen durchsetzten Regulus, welcher sich leicht pulvern ließ. Das gepulverte Produkt wurde, behufs Reinigung im Chlorstrom, bei schwacher Rotglut erhitzt, bis kein Selbsterglühen mehr zu beobachten war. Aus der geschmolzenen Masse wurde das $MnCl_2$ mit Eiswasser weggelöst; das Borid MnB_2 blieb frei von Aluminium zurück.

Matignon und Trannoy[179]) erhielten aus Mn_3O_4, B_2O_3 und Al einen Regulus, der aus prachtvollen, stark glänzenden Nadeln von MnB_2 bestand. In ähnlicher Weise erhielt Watts[194]) aus MnO_2, B_2O_3 und Al ein Gemisch der beiden Boride, dem etwa 45 Proz. Eisenborid beigemengt waren.

Das Monoborid erhielt Wedekind direkt aus den Elementen bei der Temperatur des Lichtbogens. Seine Bildungstemperatur ist jedoch nicht so hoch, daß der elektrische Ofen unentbehrlich wäre, vielmehr entsteht es auch schon beim Erhitzen eines innigen Gemenges der Komponenten in einem einseitig geschlossenen Magnesia- oder Zirkonoxydrohr vor dem Knallgasgebläse auf volle Weißglut.

Manganmonoborid, MnB, bildet ein metallisch glänzendes Pulver von der Dichte 6,2 bei 15°. Es ist schwer schmelzbar; doch gelingt es auf aluminothermischem Wege kleine Stangen herzustellen durch Erhitzen von einem mit gepulvertem Borid gefüllten Tonröhrchen oder dünnwandigen Zirkonröhrchen. Das pulverförmige Borid leitet den elektrischen Strom nicht, wohl aber das geschmolzene. MnB ist stark magnetisierbar und zeigt remanenten Magnetismus, der bei dem pulverförmigen Borid durch Schütteln verschwindet. Eine Boridstange stellt sich, an einen Kokonfaden aufgehängt, in die Richtung des magnetischen Meridians ein. Dasselbe beobachtet man auch an Glasröhrchen, die mit gepreßtem Pulver gefüllt und in einer Drahtspule magnetisiert worden sind. Die Pole verschwinden natürlich durch Schütteln des Gläschens.

In Berührung mit Fluor entzündet sich das Borid bei gewöhnlicher Temperatur; Chlor greift es bei heller Rotglut ohne Feuererscheinung an; flüssiges Brom ist ohne Wirkung. In Sauerstoff erhitzt, oxydiert es sich, ohne zu verbrennen. N_2 und NH_3-Gas verwandeln es oberhalb 1000° nur oberflächlich in eine N-haltige Verbindung. Von feuchter Luft und kaltem

Wasser wird es langsam unter H_2- und BH_3-Entwicklung und Bildung von $Mn(OH)_2$ angegriffen[155].

Im HCl-Strom erhält man bei dunkler Rotglut $MnCl_2$, BCl_3 und H_2. Verdünnte wässerige Salzsäure löst MnB in der Kälte nach längerer Zeit vollkommen auf; der entweichende Wasserstoff brennt mit grüner Flamme, enthält aber keinen Borwasserstoff, sondern führt nur Borsäure mit sich fort. Das Borid löst sich auch in anderen verdünnten Säuren auf. Geschmolzene Alkalihydroxyde oder -carbonate greifen es bei Rotglut unter Bildung von Manganat und Borat an.

J. Hoffmann[195]) fand, daß MnB bei etwa 600° mit H_2S Borsulfid gibt; ein — allerdings nicht reines — Eisenborid wurde verhältnismäßig leichter angegriffen. Glühen von MnB im Chlorstrom lieferte komplexe Manganborchloride.

Mangandiborid, MnB_2. Nach Troost und Hautefeuille besteht es aus grauvioletten, nach Wedekind aus grauschwarzen, mattglänzenden Kriställchen. Dichte 6,04 bei 19°. Gewöhnlich ist es magnetisch, doch ist diese Eigenschaft auf die Anwesenheit von geringen Mengen des Monoborids zurückzuführen, denn die Permeabilität des völlig von dem stark magnetischen MnB befreiten Borids MnB_2 soll nach Binet de Jassoneix nahezu gleich 1 sein.

Durch warmes Wasser wird das Diborid unter Bildung von Manganhydroxyd und Wasserstoff zersetzt. Verdünnte Säuren lösen es auf. Gasförmiger HCl greift es bei Dunkelrotglut nur langsam an. Feuchtes $HgCl_2$ zersetzt es in wenigen Minuten in $MnCl_2$, B_2O_3 und HCl. Auch $Hg(CN)_2$ greift das Borid bei Gegenwart von Wasser an.

Troost und Hautefeuille haben bei der Zersetzung eines Bormangans mit 29 Proz. B (nahezu reines MnB_2) durch feuchtes $HgCl_2$ eine Wärmeentwicklung von 1697 cal für 1 g beobachtet, während die beiden freien Elemente in entsprechender Mischung 4184 cal entwickeln würden. Die Differenz von 2487 cal stellt die Bildungswärme von 1 g MnB_2 dar und entspricht einer molekularen Bildungswärme von 191,5 Cal.

Über die Zerlegbarkeit des technischen Manganbors durch Wasser und über feste Lösungen von Manganbor in Ferrobor siehe J. Hoffmann[195a, 195b]).

Mangan und Aluminium. Mn-Al-Legierungen sind von verschiedenen Forschern auf mehreren Wegen erhalten worden; man glaubt, einige bestimmte Verbindungen isoliert zu haben. Obschon sicher ist, daß die beiden Elemente Verbindungen bilden, sind doch noch nicht alle Verhältnisse klargestellt.

Wöhler und Michel[196, 197]) haben beim Zusammenschmelzen von $MnCl_2$ mit Al unter einer Alkalichloriddecke einen Regulus erhalten, aus dem sich durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure kleine Kristalle isolieren ließen; sie waren eisenhaltig und können als $MnAl_3$ aufgefaßt werden, in dem ein Teil des Mangans durch Fe isomorph vertreten ist.

Eine Verbindung Mn_3Al will Terreil[198]) dargestellt haben. Er warf Stücke von wasserfreiem $MnCl_2$ in geschmolzenes Aluminium hinein und erhielt eine Legierung, die Glas ritzte und einen Bruch wie das Spiegeleisen hatte. In analoger Weise verwendete Combes[199]) das Sulfid statt des Chlorids. Brunck[200]) schmolz Mn und Al unter einer NaCl-Decke zusammen; durch Behandeln des erhaltenen Regulus mit 2 proz. HCl isolierte er Kristallblätter, die sehr nahe der Formel Al_7Mn_2 entsprachen. Die Legierung war aber nicht

rein, sie enthielt einige Prozente Fe und Si; wahrscheinlich war sie nichts anderes als die Verbindung $MnAl_3$, die unter den Bestandteilen der Al-Mn-Legierungen am leichtesten zu erhalten sein soll.

Guillet[201, 202]) hat auf aluminothermischem Wege aus Mn_2O_3 Manganaluminiumlegierungen dargestellt. Aus einer Mischung, in der Mn : Al im Verhältnis 1 : 4 standen, erhielt Guillet im Korund zerstreute metallische Knollen; die größeren unter diesen enthielten fadenförmige, schön ausgebildete Kristalle, die aus der Masse herausgelesen wurden und der Formel **$MnAl_4$** entsprachen. Diese Verbindung scheint sich besonders leicht zu bilden, wenn man Mn mit geschmolzenem Al erhitzt; sie bildet dann seidenähnliche Büschel auf der Trennungsfläche der beiden Metalle (Arrivaut[203]).

Mischungen vom Verhältnis Mn : Al = 1 : 2 bis 3 gaben an der Luft beständige Reguli, welche alle die Verbindung **$MnAl_3$** enthielten; diese bleibt bei der Behandlung der zerstoßenen Reguli mit 5 proz. HCl zurück. Blättchen von schönem Aussehen, vom spezifischen Gewicht 3,41, die weder durch 3 proz. KOH, noch durch 5 proz. HCl angegriffen werden.

Alle Mischungen, die den Verhältnissen Mn : Al = 2 bis 5 : 1 entsprachen, gaben Reguli, die an der Luft zu Pulver zerfielen. In ihnen ist die vollkommen kristallisierte Verbindung **Mn_2Al_3** enthalten, die sich durch Auslesen oder durch Sieben leicht abtrennen läßt. Sie bildet stark glänzende Lamellen oder ein stahlgraues Pulver vom spezifischen Gewichte 3,92 und wird durch verdünnte Säuren und Alkalien nicht angegriffen.

Die Ergebnisse von Guillet sind durch eine Untersuchung von Arrivaut[203]) im großen und ganzen bestätigt worden. Letzterer Forscher will aber noch zwei andere Verbindungen, **MnAl** und **Mn_2Al**, erhalten haben. Arrivaut hat seine Legierungen teils auf aluminothermischem Wege, teils durch direktes Zusammenschmelzen der beiden Metalle dargestellt, sie je nach der Zusammensetzung mit verschiedenen Reagenzien behandelt und die Rückstände analysiert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Nr.	Mangangehalt der Reguli	Angewandtes Reagens	Zusammensetzung des Rückstandes % Mn	% Al	Berechnet % Mn	% Al	Bemerkungen
1	94,06	verd. Essigsäure	kein Rückstand				
2	87,15	„ „	79,50	18,89	für Mn_2Al		Glänzende Lamellen, die von Alkalien nicht angegriffen werden.
3	85,60	„ „	81,10	18,75	80,21	19,79	
4	71,11	„ „	67,25	32,55	für MnAl		Glänzende Lamellen.
5	68,15	„ „	66,80	32,25	66,96	33,04	
6	60,41	„ Kalilauge	66,80	33,31			
7	52,74	„ Salzsäure	56,97	43,22	für Mn_2Al_3		Stahlgraues Pulver.
„	„	„ Kalilauge	57,18	43,11	57,47	42,53	
8	38,95	„ „	41,42	59,50			Schöne große Blätter, die an das Aussehen des graphitartigen Siliciums erinnern.
9	37,58	„ „	40,97	—			
10	36,95	„ „	39,27	—	für $MnAl_3$		
11	20,25	„ „	39,78	—	40,32	59,68	
12	16,05	„ „	41,76	58,75			
13	31,15	„ „	33,25	—	für $MnAl_4$		Lange Nadeln.
14	—	„ „	33,75	66,50	33,63	66,37	

Die Legierungen 1—7 wurden auf aluminothermischem Wege erhalten, die übrigen durch Zusammenschmelzen der Komponenten.

Die Existenz der verschiedenen Verbindungen, die Guillet und Arrivaut aus den Al-Mn-Legierungen durch Wirkung verschiedener Agenzien isoliert und beschrieben haben, wurde durch eine thermoanalytische Untersuchung von Hindrichs[204]) nicht vollkommen bestätigt. Die Untersuchung der Mn-Al-Legierungen bot verschiedene Schwierigkeiten, sowohl hinsichtlich der thermischen Effekte, als auch bei den mikroskopischen Beobachtungen. Wegen ihrer großen Sprödigkeit konnten die Legierungen mit bis 60 Proz. Al nicht geschliffen und poliert werden. Außerdem waren die Wärme-

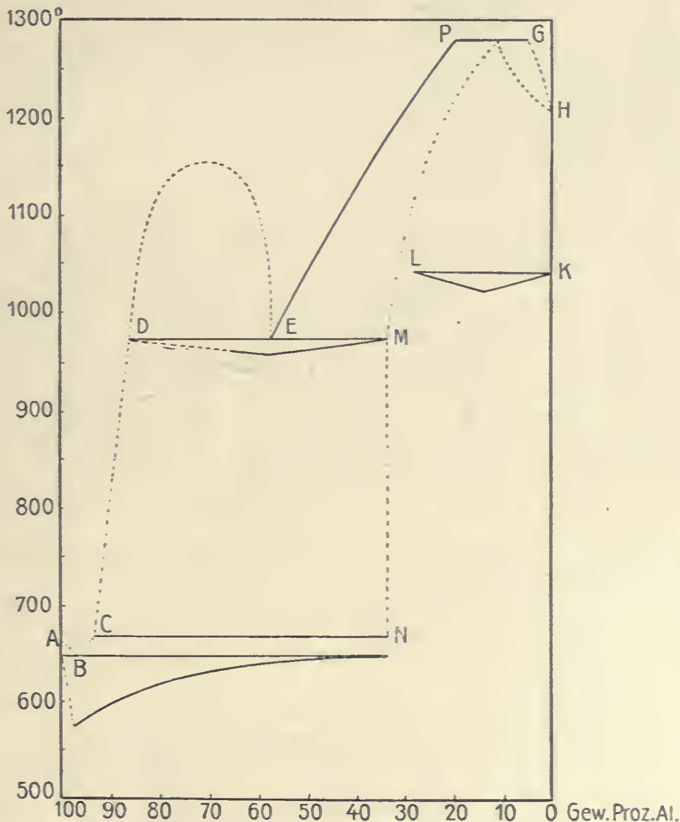


Fig. 7. Erstarrungsdiagramm der Aluminium-Manganlegierungen nach Hindrichs.

effekte bei der Kristallisation recht gering, so daß die Ergebnisse der thermischen Analyse nicht immer genügend sicher und manche Punkte des Diagramms (vgl. Fig. 7) nicht genügend aufgeklärt sind.

Nach Hindrichs Versuchen bilden Al und Mn nur zwei Verbindungen, denen vielleicht die Formeln $MnAl_3$ und Mn_3Al zukommen. Der Schmelzpunkt des Mangans (H) wird durch Zusatz von geringen Mengen Al erhöht; bei einem Gehalt von 5 Proz. Al beginnt die Ausscheidung einer festen Phase bei 1279°, und diese Temperatur bleibt innerhalb der Fehlergrenzen bis zu einem Gehalt von 20 Proz. Al nahezu konstant. Es bestehen zwei Möglichkeiten: entweder hat man es mit einem ganz flachen Maximum, GP, zu

tun oder mit zwei gegenseitig gesättigten Schmelzen, aus denen sich eine Verbindung bildet. Letztere hätte dann die Zusammensetzung **Mn_3Al** und würde zwischen 10⁰ und 38 Proz. Mn sowohl mit Mn als mit Al Mischkristalle bilden. Die bei 980⁰ gesättigten Mischkristalle (M) mit 38 Proz. Mn sind mit Al nur beschränkt mischbar und stehen mit zwei Schmelzen im Gleichgewicht. Die Mischungslücke reicht von 57 Proz. bis 86 Proz. Al, und für Schmelzen, deren Zusammensetzung in dieses Intervall fällt, besteht bei 980⁰ vollständiges Gleichgewicht.

Von den beiden gesättigten Schmelzen wandelt sich beim Abkühlen die mit 57 Proz. Al in Mischkristalle mit 38 Proz. Al und in die andere Schmelze mit 86 Proz. Al um. Wenn die Umwandlung sich vollzogen hat, ändert sich bei Wärmeentziehung die Konzentration der Schmelze D längs der Kurve DC und jene der Mischkristalle M längs MN bis 670⁰, bei welcher Temperatur die Schmelze C, (mit etwa 94 Proz. Al) mit den gesättigten Mischkristallen N unter Bildung einer Verbindung reagiert. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist vielleicht **$MnAl_3$**; genau konnte sie aus den Abkühlungskurven nicht ermittelt werden; nur die mikroskopische Betrachtung zeigte das Vorhandensein einer Verbindung an. Längs AB scheidet sich primär Al aus, das körnige Eutektikum (B) wird aus Al und $MnAl_3$ gebildet.

Bei 1040⁰ bis 1050⁰ treten in den Legierungen von 0 bis 30 Proz. Al kleine Haltepunkte LK mit einer Maximaldauer bei etwa 15 Proz. Al auf; wahrscheinlich sind sie auf eine chemische Reaktion zurückzuführen, etwa den Zerfall der aus den Schmelzen mit bis 30 Proz. Al sich abscheidenden Mischkristalle in Mn und in Kristalle L. Wenn den aus der Schmelze abgeschiedenen Mischkristallen die Verbindung Mn_3Al zugrunde läge und die Mischkristalle Lösungen von Al bezw. Mn in Mn_3Al wären, so würde sich also bei 1040 bis 1050⁰ die Verbindung Mn_3Al in Mn und Kristallart L zersetzen.

Die magnetische Untersuchung der von Hindrichs dargestellten Al-Mn-Legierungen ergab, daß alle Legierungen zwischen 100 und 25 Proz. Al unmagnetisch sind. Dagegen zeigten die Legierungen zwischen 25 und 15 Proz. Al schwache Suszeptibilität, welche ein Maximum bei einer Legierung mit 15 Proz. erreichte und bei 10 Proz. Al nicht mehr vorhanden war. Bedenkt man, daß die Verbindung Mn_3Al 14,12 Proz. Al enthält, so kann man vermuten, daß gerade diese Verbindung der Träger des Magnetismus ist.

Nach Stephenson[204a]) zeigt die Kurve der Permeabilität der Legierung mit äquivalenten Mengen von Mangan und Aluminium bei 250⁰ ein wenig ausgesprochenes Minimum, während zwischen 600⁰ und 700⁰ ein sehr deutliches Minimum vorhanden ist, wonach die Permeabilität von neuem wächst um bei 900⁰ wieder ihren ursprünglichen Wert zu erreichen.

Mangan und Chrom. Arrivaut[203]) erhielt aus Mn-Cr-Legierungen, die er auf aluminothermischem Wege dargestellt hatte, durch Behandeln mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniumacetat Rückstände, die den Formeln Mn_6Cr und Mn_4Cr entsprachen. Die Legierungen, die den ersten Rückstand lieferten, enthielten 6,25 bis 10,15 Proz. Cr; jene, die den zweiten Rückstand gaben, hatten einen Cr-Gehalt von 13,15 und 17,53 Proz. Legierungen mit einem Chromgehalt von 21,58 bis 60,89 Proz. wurden durch alkoholische Ammoniumacetatlösung nicht angegriffen; von verdünnter Salzsäure wurden sie vollständig gelöst; der zuletzt gelöste Teil hatte ungefähr dieselbe Zusammensetzung wie die ursprünglichen Reguli.

Die Verbindung **Mn_6Cr** besteht aus kleinen, stark glänzenden Lamellen von der Dichte 7,12 bei 0°, die etwas kleiner ist, als sich aus denen der Komponenten berechnet. Sie ist unveränderlich an der Luft, wird aber von Chlor bei Rotglut unter Glüherscheinung angegriffen. O_2 und S wirken erst bei höherer Temperatur ein. Wasser ist bei 100° ohne Wirkung, die Zersetzung der Legierung beginnt erst bei 250°. In verdünnter H_2SO_4, HCl, HF ist sie vollkommen löslich. Essigsäure ist in der Kälte ohne Wirkung, bei Siedetemperatur greift sie die Legierung langsam an; ähnlich wirkt alkoholische Lösung von Ammoniumacetat. Geschmolzene Alkalicarbonate greifen sie für sich nicht sehr an, wohl aber bei Gegenwart von Nitraten.

Die Legierung **Mn_4Cr** bildet ein glänzendes, kristallinisches, an der Luft fast unveränderliches Pulver von der Dichte 7,36 bei 0°. Sie verhält sich den verschiedenen Reagenzien gegenüber ähnlich wie Mn_6Cr, widersteht aber der Wirkung des Chlors, wird von Essigsäure sehr wenig und gar nicht von Ammoniumacetatlösung angegriffen, auch nicht, wenn diese konzentriert und heiß ist.

Guertler[229]) bemerkt, wie schwierig es ist, reine Schmelzen von Mn und Cr darzustellen, da diese Metalle mit Gefäßen jeder Art reagieren. In Anbetracht dessen, daß Mn, Fe, Co, Ni, Cu miteinander feste Lösungen in allen Verhältnissen bilden und daß Cr mit den letzten Gliedern der obigen Reihe in weiten Grenzen oder gar in allen Verhältnissen feste Lösungen bildet, hält es Guertler für wahrscheinlich, daß das Cr auch mit dem ihm am nächsten stehenden Element, dem Mn, wenn nicht in allen Verhältnissen, so doch in sehr weiten Grenzen feste Lösungen bildet. Die Bildung von besonderen Kristallarten in diesem System würde dann, wenn sie überhaupt eintritt, nur mit Verzögerungserscheinungen in Zusammenhang stehen.

Mangan und Molybdän[230]). Aus Rückstandsanalysen schließt Arrivaut[203, 230a]) auf die Existenz von nicht weniger als fünf Verbindungen zwischen Mangan und Molybdän. Die untersuchten Legierungen wurden teils direkt aus den Elementen, teils durch Reduktion von Mn_3O_4 und MoO_2 mittelst Al dargestellt.

Mn_6Mo wurde aus Legierungen mit einem Mo-Gehalt von 12,25 bis 18,78 Proz. durch Behandeln mit alkoholischer Essigsäure erhalten und stellt ein metallisches, aus kleinen glänzenden Blättchen bestehendes Pulver dar.

Chlor wirkt darauf schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, Sauerstoff dagegen erst bei beginnender Rotglut unter plötzlichem Erglühen, ohne daß vorher das geringste Zeichen einer Oxydation zu bemerken ist. Schwefel wirkt weniger energisch ein. Wasser fängt erst bei 250° zu wirken an. Von Mineralsäuren wird die Legierung lebhaft gelöst, verdünnte Essigsäure ist in der Kälte ohne Wirkung, genügend konzentriert wirkt sie aber langsam in der Wärme ein. Von schmelzenden Alkalicarbonaten, -nitraten, -bisulfaten, -hydroxyden und -chloraten wird die Verbindung mehr oder weniger lebhaft angegriffen.

Mn_4Mo. Ein Rückstand dieser Zusammensetzung wurde aus Legierungen, deren Mo-Gehalt zwischen 22,85 und 29,64 Proz. lag, durch Behandeln mit alkoholischer Essigsäure erhalten. Metallisches, aus sehr feinen glänzenden Körnern bestehendes Pulver. Es verhält sich chemisch wie die vorige Legierung. 50 proz. alkoholische Essigsäure ist selbst bei Siedetemperatur ohne Wirkung.

Mn_2Mo wurde aus Legierungen mit einem Mo-Gehalt von 35,11 bis 43,80 Proz. durch Behandeln mit alkoholischer Essigsäure erhalten. Stahlgraues glänzendes Pulver. Geschmolzene oxydierende Salze wirken weit weniger energisch ein als bei den beiden obigen Verbindungen; im übrigen verhält sie sich wie diese.

MnMo wurde aus Legierungen mit einem Mo-Gehalt von 47,37 bis 59,25 Proz. durch Behandeln mit 15 proz. Essigsäure oder 5 proz. Salzsäure erhalten. Stahlgraues Pulver. Chlor, Sauerstoff und Schwefel wirken bei Dunkelrotglut ohne Glüherscheinung ein. Wasser ist bei Rotglut fast ohne Wirkung. Verdünnte H_2SO_4, 20 bis 25 proz. HCl, HF sowie konzentrierte heiße Essigsäure sind ebenfalls ohne Wirkung. HNO_3 löst die Legierung auf.

$MnMo_2$ wurde aus Legierungen mit einem Mo-Gehalt von 64,50 bis 72,27 durch Behandeln mit 10 proz. Salzsäure erhalten. Stahlgraues, feinkörniges Pulver. Sie verhält sich chemisch wie obige Legierung, nur ist sie in HCl und HF vollkommen unlöslich. Sie wird nur von konzentrierter H_2SO_4 und von verdünnter kalter HNO_3 gelöst.

Guertler bezeichnet die Schlußfolgerungen von Arrivaut als phantastisch; er meint, daß man nach den obigen Angaben nur eine relativ hohe Beständigkeit eines Teiles des Mangans gegen Säuren feststellen kann und daß dies auf Bildung einer intermediären Kristallart oder hochkonzentrierter fester Lösungen von Mn in Mo deutet. Auch die Härte und Brüchigkeit der Legierungen sprechen nach Guertler zugunsten dieser Auffassung. Es sei hier aber daran erinnert, daß Eisen mit Molybdän wahrscheinlich eine Verbindung Fe_3Mo_2 bildet.

Mangan und Wolfram. Arrivaut[203]) ist mit Manganwolframlegierungen analog verfahren wie mit den Legierungen des ihm ähnlichen Molybdäns, ohne jedoch irgendeine bestimmte Verbindung isolieren zu können.

Gin gibt an, daß er durch Reduktion des Hübnerits im elektrischen Ofen eine Legierung von einer der Formel MnW entsprechenden Zusammensetzung erhalten hat. Sie bildet große flache Kristalle von weißgrauer Farbe und der Dichte 9,63, während man aus der Mischungsregel unter Annahme eines spezifischen Gewichts des Wolframs von 17,2 eine Dichte von etwa 15 berechnet. Sie zeigt die Härte 7 und ist unmagnetisch.

Mangan und Silber. Arrivaut[203]) gibt an, daß die beiden Metalle eine Verbindung von der Formel **$MnAg_2$** miteinander bilden. Er folgerte dies aus den Analysen der Rückstände, die er bei der Behandlung von sechs Legierungen (Ag-Gehalt zwischen 10,15 und 50,38 Proz.) mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure erhielt. Die Legierungen waren zum Teil direkt, zum Teil auf aluminothermischem Wege gewonnen worden. Die angebliche Verbindung soll ein glänzendes metallisches Pulver darstellen, dessen Dichte 8,81 bei 0^0 beträgt, während die nach der Mischungsregel berechnete Dichte rund 9,9 ist; die Verbindung würde sich also unter bedeutender Dilatation bilden. Sie wird von HNO_3 leicht, von H_2SO_4, HCl, $C_2H_4O_2$ sehr langsam angegriffen und ist unmagnetisch.

Hindrichs[204]) fand, daß Silber und Mangan in flüssigem Zustande nur beschränkt miteinander mischbar sind; die Mischungslücke bei 1145^0 erstreckt sich von weniger als 2 bis 87 Proz. Mn. Die silberreichere Schicht ist die schwerere. Mikroskopische Betrachtung der Schliffe zeigte außer Silberkristallen und Mangantropfen oder -dendriten keine weitere Kristallart, so daß die Existenz der Verbindung $MnAg_2$ danach sehr fraglich erscheint.

Mangan und Quecksilber[74, 81–84, 231, 232]). Nach Moissan[82]) erhält man Manganamalgam bei der Elektrolyse einer $MnCl_2$-Lösung mit einer Quecksilberkathode. Prelinger[84]) preßte das breiförmige Produkt zwischen Leinwand ab, bis zu einem Druck von 2000 kg/qcm. Die Behandlung wurde wiederholt, bis schließlich der Rückstand die Zusammensetzung Mn_2Hg_5 aufwies. Er ist schiefergrau und nimmt beim Reiben oder Schaben schwachen Metallglanz an. Beim Erhitzen auf 100⁰ in der Nähe eines Goldblattes schlug sich auf diesem kein Quecksilber nieder, während reines Quecksilber schon weit unterhalb 100⁰ solche Beschläge liefert. Man erkennt hieraus, daß das Quecksilber nicht frei, sondern in irgendeiner Form an Mangan gebunden ist. Guertler zweifelt nicht daran, daß Mn und Hg eine Verbindung geben, er meint indessen, daß das analysierte Amalgam nicht ganz frei von Schmelze war und man deshalb nur sagen könne, daß in den quecksilberreicheren Manganamalgamen eine feste Phase von der ungefähren Zusammensetzung $MnHg_2$ enthalten sei. Während das Amalgam von Prelinger an der Luft wochenlang beständig ist, oxydiert sich manganhaltiges Quecksilber sehr bald unter Bildung von Mn_2O_3. Beim Erhitzen in Wasserstoff hinterbleibt reines Mn und zwar, wenn die Temperatur nicht sehr hoch ist, in pyrophorischer, sonst in luftbeständiger Form.

Beim Schütteln des Amalgams mit Luft und Wasser soll sich nach Schönbein[233]) Wasserstoffsuperoxyd bilden.

Allgemeines über die binären Manganverbindungen unbestimmter Wertigkeit.

Die Formeln der binären Verbindungen, die in diesem Abschnitt Erwähnung fanden, sind in der Tabelle S. 670 zusammengestellt.

Es soll nicht behauptet werden, daß die Existenz aller eingezeichneten Verbindungen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit bewiesen ist; manche könnten vielmehr schon jetzt gestrichen werden und einige andere werden möglicherweise auf Grund weiterer eingehender Untersuchungen dasselbe Schicksal haben.

Die Methode der Isolierung von Verbindungen aus Legierungen durch Weglösen einer ihrer Komponenten mittels eines geeigneten Reagens vermag durchaus nicht immer sichere Resultate zu geben; sie kann wohl als Ergänzung oder Bestätigung der Resultate der thermischen Analyse und der mikrographischen Untersuchung dienen, aber nicht immer mit sicherem Erfolg.

So hat z. B. Arrivaut, der bei seinen Untersuchungen an Manganlegierungen nur von der Rückstandsmethode Gebrauch gemacht hat, in Übereinstimmung mit Tammanns Untersuchung gefunden, daß Co, Ni, Cu, Pb, Cd keine Verbindungen mit Mangan bilden, er hat aber auch das nämliche für Sn und Sb gefolgert, während das Gegenteil bewiesen worden ist.

Abgesehen von dieser Unsicherheit sind auch noch manche andere widersprechende Angaben vorhanden, die nicht ohne weiteres zu erklären sind. Das Fehlen einer bestimmten Dissoziationsspannung bei den Manganstickstoffverbindungen macht, wie oben erwähnt, die Beweisführung der eventuellen Existenz von chemischen Individuen nur verwickelter, ohne sie auszuschließen. In bezug auf die Verbindung Mn_5N_2, deren Existenz Haber und v. Oordt

Übersicht über binäre Verbindungen des Mangans

	Ag	Hg	B	Al	C	Si	Sn	N	P	As	Sb	Bi	V	Cr	Mo
$Mn_{12}X_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Mn_6V	Mn_6Cr	Mn_6Mo
Mn_8X_2	—	—	—	—	—	—	Mn_4Sn	—	—	—	—	—	Mn_4V	Mn_4Cr	Mn_4Mo
Mn_7X_2	—	—	—	—	—	—	—	Mn_7N_2	—	—	—	—	—	—	—
Mn_6X_2	—	—	—	Mn_3Al	Mn_3C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn_5X_2	—	—	—	—	—	—	—	Mn_5N_2	Mn_5P_2	—	—	—	—	—	—
Mn_4X_2	—	—	—	Mn_2Al	—	Mn_2Si	Mn_2Sn	—	—	Mn_2As	Mn_2Sb	—	—	—	Mn_2Mo
Mn_3X_2	—	—	—	—	—	—	—	Mn_3N_2	Mn_3P_2	Mn_3As_2	Mn_3Sb_2	—	—	—	—
Mn_2X_2	—	—	MnB	MnAl	—	MnSi	MnSn	—	MnP	MnAs	MnSb	MnBi	—	—	MnMo
Mn_2X_3	—	—	—	Mn_2Al_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn_2X_4	$MnAg_2$	—	MnB_2	—	—	$MnSi_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	$MnMo_2$
Mn_2X_5	—	Mn_2Hg_5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn_2X_6	—	—	—	$MnAl_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn_2X_8	—	—	—	$MnAl_4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

in Zweifel gestellt haben, mag daran erinnert werden, daß die thermische Analyse die Existenz des ganz analogen und verwandten Phosphids Mn_5P_2 bewiesen hat. Andererseits läßt die thermische Analyse das Auftreten der Verbindung MnP sehr wahrscheinlich erscheinen, während sie jene des Antimonids MnSb in Frage stellt, welch letzteres aber, wie das entsprechende Arsenid, auf chemischem Wege erhalten sein soll. Außerdem soll auf chemischem Wege ein dem Nitrid Mn_3N_2 und dem Arsenid Mn_3As_2 sowie dem thermoanalytisch nachgewiesenen Antimonid Mn_3Sb_2 entsprechendes Phosphid Mn_3P_2 erhalten worden sein, für dessen Existenz aber die thermische Analyse keine Anhaltspunkte geliefert hat.

Vielleicht muß man hierbei berücksichtigen, daß bei der Darstellung mancher dieser Verbindungen sehr hohe Temperaturen (Knallgasgebläse, Aluminothermie) benutzt worden sind, die weit höher lagen als diejenigen, die man bei der Aufnahme der Schmelzkurven zu erreichen braucht. Es wäre möglich, daß bei so hohen Temperaturen Verbindungen entstehen, die bei gewöhnlicher Temperatur nur nach rascher Abkühlung erhältlich sind.

Auch die Angaben über die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen sind nicht immer übereinstimmend. Wedekind gibt z. B. an, daß AsMn unmagnetisch ist, während Mn_2As stark magnetisch sein soll, Arrivaut dagegen behauptet das Gegenteil. Es ist schwer zu beurteilen, wer von beiden recht hat; man muß aber dabei berücksichtigen, daß nach Heusler der Magnetismus der Manganlegierungen von ihrer Vorgeschichte sehr abhängt.

Eine Betrachtung der Elemente, die sich mit dem Mangan verbinden hinsichtlich ihrer Stellung im periodischen System und ein Vergleich der Verbindungsformen ist unter den obwaltenden Verhältnissen kaum möglich. Bemerkt sei nur, daß das Vanadin sich nicht den anderen Elementen der N-Gruppe anschließt, sondern dem Chrom und Molybdän. Kohlenstoff und Silicium verhalten sich nicht analog, dagegen ist eine gewisse Analogie zwischen Molybdän, Silicium, Zinn und, wenn man will, auch Aluminium, vorhanden.

Die Verbindungsform MnX ist am häufigsten vertreten, in zweiter Reihe Mn_2X.

Magnetismus der Manganverbindungen.

Die magnetischen Eigenschaften des Mangans sind noch wenig erforscht. Das gewöhnliche Mn ist an und für sich paramagnetisch; nach Weiß und Kamerlingh Onnes[103]) soll es aber, im H_2-Strom geschmolzen, ferromagnetisch werden.

Es ist seit langem bekannt, daß die Permeabilität des Eisens durch Manganzusatz stark abnimmt, trotzdem beide Metalle vollkommen isomorph sind[234]). Bei welchem Mn-Gehalt das Eisen aufhört, magnetisch zu sein, steht nicht genau fest, jedenfalls hat die Vorgeschichte der Legierung dabei sehr große Bedeutung. Ferromangan mit 13 Proz. Mn ist, normal abgekühlt, nicht magnetisch; es wird aber magnetisch, wenn es während 2 Stunden bei 550° gehalten wird[235]). Andererseits wird das magnetische Metall unmagnetisch, wenn es auf 800° erhitzt und dann rasch abgekühlt wird. Le Chatelier hat die elektrischen Leitfähigkeiten der magnetischen und der unmagnetischen Modifikation derselben 13 proz. Legierung bei verschiedenen Temperaturen untersucht und gefunden, daß sie bei 740° identisch werden.

Mangan erniedrigt also die Umwandlungstemperatur des Eisens. Lewin

und Tammann[89]) fanden für das Verschwinden und Wiederkehren der Permeabilität folgende Temperaturen:

Proz. Mn	0	10	20
Verschwinden	950°	820°	750°
Wiederkehren	750°	715°	720°

Manganzusatz erniedrigt auch die Geschwindigkeit der Umwandlung, und zwar um so mehr, je größer seine Menge ist. Beim Erkalten an der Luft ohne besondere Vorsichtsmaßregeln tritt die Umwandlung in einer Legierung mit 10 Proz. Mn nicht ein und das Metall bleibt unmagnetisch. Hier liegt also eine „Härtung“ in Luft vor. Damit die Umwandlung erfolgt und das Metall magnetisch wird, muß man es längere Zeit ausglühen („anlassen“). Man gewinnt hieraus den Eindruck, daß auch für Mn, ähnlich wie für Fe, Ni und Co, eine magnetische Modifikation mit einem sehr niedrigen Umwandlungspunkt existiere; eine Ansicht, die schon Faraday ausgesprochen hat, indem er meinte, daß Mn und Cr bei genügender Abkühlung magnetisch werden würden.

Dazu würde auch die Tatsache stimmen, daß wässerige Manganosalzlösungen magnetische Suszeptibilität besitzen, und zwar eine größere als die Ferrisalzlösungen, und daß es ferromagnetische Legierungen und Verbindungen des Mangans mit para- und diamagnetischen Elementen gibt.

Auf diese hochinteressante Eigenschaft des Mangans hat zuerst Hogg[236]) im Jahre 1892 aufmerksam gemacht; er fand, daß Ferromangan, mit Al vereinigt, eine allerdings stark eisenhaltige und unhomogene Legierung gab, welche im Gegensatz zu dem unmagnetischen Ferromangan magnetisierbar war. Eingehendere Beobachtungen, die ganz unabhängig gemacht wurden, verdanken wir Heusler (s. u.), der zuerst feststellte, daß die binären Legierungen des Mn mit Al, As, Bi, Sn und B sowie die Auflösungen von einigen derselben in Kupfer, d. h. die ternären Legierungen Mn, Al, Cu — Mn, Sn, Cu — Mn, Bi, Cu — Mn, Sb, Cu — magnetisierbar sind*).

Als besonders bemerkenswert ist die Tatsache hervorzuheben, daß die Vereinigung von Mn mit Sb und Bi ferromagnetische Produkte liefert, obschon Bi und Sb die typisch diamagnetischen Elemente darstellen. Es wurde schon angeführt, daß Mn mit den erwähnten Metallen chemische Verbindungen bildet und daß auch andere binäre Verbindungen des Mangans mit Metalloiden, wie N, P, B, C, ausgesprochene magnetische Eigenschaften besitzen. Die Fähigkeit des Mangans, diamagnetischen Metallen paramagnetische Eigenschaften zu verleihen, ist merkwürdigerweise so groß, daß schon $^1/_4$ Prozent Mangan genügt, um ein deutlich magnetisches Wismut oder Antimon zu erhalten, d. h. Legierungen, die bereits von einem kräftigen Hufeisenmagneten angezogen werden (Wedekind und Veit[181a])).

Durch direkte Oxydation von Manganpulver im O_2-Strome bei der Temperatur des Verbrennungsofens wird nach Wedekind[172]) ein Oxyd erhalten, das gewöhnlichen Hufeisenmagneten gegenüber zunächst keinen merklichen Magnetismus zeigt, wohl aber nach dem Erhitzen über dem Knall-

*) Die Einwirkung von Arsen und insbesondere von Antimon auf Manganmetall erfolgt bereits bei so niederen Temperaturen, daß sich hierauf ein eleganter Vorlesungsversuch gründen läßt. Man mengt 1 Teil Antimonpulver innig mit etwa 4 Teilen gepulverten Manganmetalls (oder hoch manganhaltigen Ferromangans); das nicht magnetische Gemenge wird in einem Reagierrohr aus schwer schmelzbarem Glas so weit erhitzt, daß die ganze Masse erglüht. Nach dem Erkalten haftet das Pulver wie Eisenpulver am Magneten.

gasgebläse. Eine sehr wichtige Rolle für die Hervorrufung des Magnetismus scheinen also die hohen Temperaturen von 2000 bis 2500° zu spielen; manche Manganverbindungen, die an sich unmagnetisch sind, werden nach dem Erhitzen magnetisierbar oder stärker magnetisch. So z. B. beobachtet man dies bei MnS. Außer dem Sulfid ist auch das vollkommen wasserfreie Jodür ferromagnetisch; das Selenid, das Tellurid und der Braunstein besitzen ebenfalls schwach magnetische Eigenschaften. Auch die Manganarsenate sind ziemlich stark ferromagnetisch, etwa von der Größenordnung der Magnetisierbarkeit des Ferrosulfats[184a]).

Über die Ursache dieser magnetischen Eigenschaften sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden. So nimmt z. B. Guillaume[237]) in Anlehnung an die alte Ansicht Faradays an, daß Mn unterhalb einer bestimmten, sehr tiefen Temperatur ferromagnetisch sei und daß eine Addition an Al, Sn usw. nur die Umwandlungstemperatur bis zu der Umwandlungstemperatur der betreffenden Legierung erhöht. Das mit dem Mn verbundene nichtmagnetische Element würde also keine neue, vorher nicht vorhandene Eigenschaft hervorrufen, sondern nur eine latente Eigenschaft sichtbar werden lassen[238]). Das Phänomen wäre demnach ein Analogon der Erniedrigung des Umwandlungspunktes des Eisens durch Nickel oder, noch treffender, der Erhöhung der magnetischen Permeabilität des Eisens durch einen geringen Zusatz von Al.

Nach Fleming und Hadfield[239]) dagegen sollen die magnetischen Eigenschaften der Manganlegierungen von einer gewissen Ähnlichkeit ihrer molekularen Struktur mit den ferromagnetischen Metallen herrühren. Der Ferromagnetismus der letzteren wäre danach nicht eine atomistische Eigenschaft, sondern eine Eigenschaft besonderer Atomgruppen. Man kann nicht behaupten, daß diese Ansicht die beobachteten Tatsachen in ein neues und helleres Licht stellt; wir lernen aus ihr nicht mehr als das, was die reine Betrachtung der Tatsachen lehrt, d. h. daß der Ferromagnetismus immer an das Vorhandensein bestimmter chemischer Verbindungen des Mangans gebunden ist, ohne daß aber das Vorhandensein solcher Verbindungen hinreichend wäre, Ferromagnetismus zu bedingen.

So hat Williams bei der Untersuchung der Mn-Sb- und der Mn-Sn-Legierungen den Beweis erbracht, daß die maximale Permeabilität bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen der Komponenten entspricht.

Die Magnetisierbarkeit der einfachen Manganverbindungen hängt sowohl von der Natur der zweiten Komponente als auch von der stöchiometrischen Zusammensetzung ab. Wenn ein Element mit Mn mehrere Verbindungen bildet, so scheint, wenigstens nach den qualitativen Beobachtungen an den Verbindungen mit N, P, Sb, B, Al, Sn, die Mn-reichere Verbindung am stärksten magnetisch zu sein. Für As könnte das Nämliche oder das Gegenteil gelten, je nachdem die Angaben von Wedekind oder die von Arrivaut und von Hilpert und Dieckmann richtig sind. Jedenfalls können die qualitativen und besonders die quantitativen Beobachtungen von der thermischen Vorgeschichte des Materials in hohem Maße abhängen, wie besonders Asteroth[253]) und Faßbender[256]) betonten. Die quantitativen magnetischen Bestimmungen sind noch nicht sehr zahlreich und wahrscheinlich auch nicht immer untereinander vergleichbar, so daß sie sich zur Grundlage weitgehender Schlußfolgerungen nicht eignen.

Einige orientierende Messungen wurden von Faßbender an drei verschiedenen Mn-Sb-Legierungen, die in siedendem Xylol (140°) gealtert waren und als Pulver untersucht wurden, ausgeführt. Sie deuten an, daß ein erstes Maximum der Magnetisierbarkeit zwischen 15,8 und 37,4 Proz. Mn und ein zweites Maximum oberhalb 41 Proz. Mn liegt. Die Verbindung MnSb von Wedekind, deren Existenz aber von Williams bestritten wird, entspricht 31,36 Proz. Mn, während die Verbindungen Mn_2Sb und Mn_3Sb_2 47,75 Proz. und 40,67 Proz. Mn entsprechen.

Faßbender untersuchte ferner Mn-Sn-Legierungen, die ebenfalls bei 140° gealtert und alsdann wegen ihrer enormen Sprödigkeit pulverisiert worden waren. Die Messungen deuten auf das Vorhandensein eines Maximums der Magnetisierbarkeit bei einem Gehalt von 6,5 Proz. Mn, der ungefähr der Verbindung Mn_4Sn entspricht. Dies stimmt mit den qualitativen Messungen von Williams und mit den weiter unten zu erwähnenden quantitativen Messungen von Honda überein.

Magnetometrische Bestimmungen mit mehreren der erwähnten binären Mn-Verbindungen hat Wedekind[170, 171, 187]) ausgeführt. Er fand, daß die mit gepreßten pulverförmigen Substanzen ausgeführten Messungen viel zu ungenau sind. Dennoch führte er mit Manganboridpulver nach der magnetometrischen Methode Messungen aus, deren Resultate nicht allzusehr von denjenigen abweichen, die Binet du Jassoneix mit Hilfe der ballistischen Methode erzielt hat. Auffallenderweise gelangt er beim Pulver bis zur magnetischen Sättigung, während dies mit dem kompakten Material nicht möglich war.

Es gelang Wedekind, im elektrischen Lichtbogenofen oder mittels Eisenthermit oder einer großen Knallgasflamme in Röhren aus Magnesia, Quarz, Zirkonoxyd, kleine Stäbe der verschiedenen Materialien zu erschmelzen; mit diesen führte er magnetische Messungen nach einer ballistischen, modifizierten Schlußjochmethode aus.

Die unten mitgeteilten Zahlen können nicht ohne weiteres den Wert von Materialkonstanten beanspruchen, da die Stoffe beim Schmelzvorgang unkontrollierbare Veränderungen erlitten haben können. Außerdem sagt Wedekind nicht, wie die Abkühlung der hocherhitzen Massen erfolgte und ob die untersuchten Proben gealtert waren, Umstände, die auf den Wert der Magnetisierbarkeit von großem Einfluß sind. In den folgenden Tabellen bedeutet:

H = Feldstärke der Magnetisierungsspule.

B = Magnetische Induktion.

$\mu = \frac{B}{H}$ = Magnetische Leitfähigkeit (Permeabilität).

$J = \frac{B - H}{4\pi}$ = Magnetisierbarkeit.

Die Suszeptibilität wurde nach der Formel

$$\varkappa = \frac{J}{H} = \frac{\mu - 1}{4\pi}$$

berechnet.

Wie aus der graphischen Aufzeichnung der Ergebnisse zu entnehmen ist, wurde die Sättigung in keinem Falle erreicht.

MnP			
H	B	μ	J
85,8	202	2,4	9,2
171,6	368	2,1	15,6
343,2	630	1,8	22,8
514,8	927	1,8	32,8
746,5	1235	1,6	38,8

Mn_2Sb			
H	B	μ	J
70,4	326	4,6	20,4
140,8	570	4,0	34,1
211,2	758	3,6	43,5
281,6	891	3,2	48,5
422,4	1217	2,9	63,3
612,5	1549	2,5	74,6

MnB			
H	B	μ	J
90,4	498	5,5	32,5
180,8	867	4,8	54,6
271,2	1160	4,3	70,7
361,6	1386	3,8	81,5
542,4	1925	3,5	110,1
786,5	2628	3,3	146,6

MnSb			
H	B	μ	J
88,9	1118	12,6	81,9
177,8	1959	11,0	141,7
266,7	2634	9,9	188,4
355,6	3234	9,1	229,0
533,4	4223	7,9	293,6
773,4	5313	6,9	361,3

Co			
H	B	μ	J
88,9	2815	31,7	216,9
133,3	3686	27,7	282,7
177,8	4342	24,4	331,4
266,7	5369	20,1	406,0
355,6	6188	17,4	464,1
533,4	7523	14,1	556,2
773,4	9154	11,8	666,9

Zur Kontrolle untersuchte Wedekind die MnB-, MnSb- und Co-Stäbchen auch magnetometrisch bei verschiedenen Stromstärken i der erregenden Spule.

i	MnSb		MnB		Co	
	H	μ	H	μ	H	μ
0,5	15,43	16,9	18,44	4,41	—	—
1,0	32,47	13,7	36,06	5,13	—	—
1,5	49,0	13,3	54,5	4,93	—	—
2,0	66,0	12,8	72,8	4,83	37	43,7
3,0	100,7	11,7	110,2	4,54	60,4	37,4
4,0	135,9	11,1	148,3	4,24	86,4	32,6
5,0	170,6	10,9	186,7	3,99	114	28,9

Das Manganphosphid und das Antimonid Mn_2Sb ließen sich wegen ihrer geringen Permeabilität nicht magnetometrisch messen.

Die nach den beiden Methoden gewonnenen Resultate stimmen, der Grössenordnung nach, genügend überein, einzelne Messungen sogar sehr gut. Die Messungen an dem Co-Stab zeigen, daß die Werte wahrscheinlich zu niedrig sind, vielleicht, weil die Materialien durchweg nicht völlig gleichmäßig durchgeschmolzen waren. Nach Ewing ist nämlich die maximale an kompakten Co-Stäben gemessene Permeabilität $\mu = 174$, während Wedekind mit seinem Co-Stab nur bis $\mu = 43{,}7$ gelangt ist.

Von den vier untersuchten Manganverbindungen ist das Antimonid MnSb am stärksten temporärmagnetisch, das Phosphid am schwächsten; das Borid MnB kommt an zweiter Stelle, doch ist es viel schwächer als das Antimonid. Nicht völlig durchgeschmolzenes Co ist ungefähr $2^1/_2$ mal so stark magnetisch wie das Antimonid MnSb.

Ein Vergleich mit Eisen ist schwer anzustellen, weil die Permeabilität des Prototyps der magnetischen Metalle sehr variiert. Im Vergleich zu magnetisch hartem Eisen, z. B. Gußeisen, ist das Antimonid MnSb etwa 10,5 mal schwächer magnetisch, da ersteres bei einer Feldstärke von 15,5 Gauß eine Permeabilität $\mu = 181$ hat, während für letzteres bei 15,4 Gauß $\mu = 17$ ist. Das Mangan-

phosphid erwies sich 79 mal schwächer magnetisch als Gußeisen; seine maximale Permeabilität verhält sich zu der des schwedischen Schmiedeeisens wie 1 : 1227.

In bezug auf den remanenten Magnetismus und die Koerzitivkraft hat sich bis jetzt ergeben, daß diejenigen Manganverbindungen, die relativ schwach temporärmagnetisch sind, wie MnB und Mn_2Sb, nach der Magnetisierung ihre Pole behalten und eine Koerzitivkraft haben, welche nicht nur bedeutend größer ist als die der magnetisch weichen Eisensorten, sondern sogar die des Gußeisens und Wolframmagnetstahls übertrifft und nur hinter der des gehärteten Magnetstahls zurückbleibt:

Feldstärke für 1 Amp. 41,22 Gauß.

	Mittlere Stromstärke	Koerzitivkraft
MnB	0,81 Amp.	33,4
MnSb	0,2 „	8,2
Mn_2Sb	0,75 „	30,92
FeB	0,30 Amp.	12,4
Schwedisches Schmiedeeisen		0,8
Stahlguß (geglüht)		1,63
Gußeisen		4,9
Wolframmagnetstahl		27,5
Magnetstahl (gehärtet)		52,6

Wie man sieht, ist die Koerzitivkraft von MnSb viermal kleiner als die von MnB, aber noch viermal größer als die des geglühten Stahlgusses. Für MnP ließ sich die Koerzitivkraft nicht messen.

Für die permanente Magnetisierung der Manganverbindungen hat Wedekind im Vergleich mit einem Stahl, mit weichem Eisen und mit Kobalt (es wurde das zu Messungen des temporären Magnetismus benützte Stäbchen angewandt) folgende Zahlen erhalten:

Stahl	16,3
MnB	8,5
Weiches Eisen	3,87
Kobalt	13,47
Mn_2Sb	5,56
MnSb	4,39

Die Remanenz des Phosphids ist ungefähr zehnmal kleiner als diejenige des Borids. Die Remanenz des weichen Eisens wird nicht nur vom Kobalt, sondern auch von den Mn-Verbindungen übertroffen. Die permanente Magnetisierung stellt sich also vergleichsweise für die Mn-Verbindungen günstiger als die temporäre.

Die Polarität einer magnetisierten MnB-Stange ist zeitlich durchaus konstant; sie wird durch Erhitzen vermindert und verschwindet bei 450° vollständig. Die Remanenz des Manganborids ist so groß, daß sich aus diesem Material Magnetnadeln anfertigen lassen.

Hilpert und Dieckmann[182a]) haben ebenfalls zahlenmäßige Belege zur Kenntnis des Magnetismus der binären Manganverbindungen geliefert. Für die Umwandlungstemperatur der ferromagnetischen Verbindungen des Mangans mit den Elementen der Phosphorgruppe geben sie folgende Zahlen:

MnP	18—26 °*)
MnAs	40—45 °
MnSb	320—330 °
MnBi	360—380 °.

Beim Abkühlen findet eine Temperaturhysteresis statt, die beim Wismutid 20°, bei den anderen Verbindungen etwa 5 bis 10° beträgt. Die Temperaturen, bei denen die Magnetisierbarkeit beim Erhitzen in reversibler Weise verschwindet, ordnen sich in derselben Reihe wie die Atomgewichte der mit dem Mangan verbundenen Elemente; doch ist der Unterschied zwischen den Umwandlungstemperaturen des Arsenids und Antimonids besonders groß. Es wurde schon oben (S. 648) bemerkt, daß nach Williams die Umwandlungstemperatur der Verbindung Mn_3Sb_2 bei 320 bis 330° liegt.

Beachtenswert ist ferner, daß das Phosphid und das Arsenid aus dem ferromagnetischen in einen stark paramagnetischen Zustand übergehen, so daß sie auch oberhalb ihrer kritischen Temperaturen durch einen starken Elektromagneten angezogen werden.

Nach vorläufiger Schätzung von Hilpert und Dieckmann ist das Antimonid am stärksten magnetisch; es folgen Arsenid, Phosphid und Wismutid.

Hilpert und Dieckmann haben besonders an den Manganarsenlegierungen quantitative Messungen auf ballistischem Wege ausgeführt[185a]) und zwar nach den Prinzipien, die Hilpert[239a]) dafür ermittelt hat. Er findet es zweckmäßig, bei der Bestimmung der Magnetisierbarkeit von Stoffen, die nicht als kompakte, homogene Stücke untersucht werden können, diese als lockere, feine Pulver zu verwenden statt in mehr oder weniger gepreßtem Zustande. Tatsache ist es, daß Eisenpulver sich selbst bei dem höchsten Drucke niemals so pressen läßt, daß auch nur annähernd die Magnetisierbarkeit und Permeabilität des massiven Metalls erreicht wird. Bedenkt man, daß die Permeabilität und Magnetisierbarkeit einer aus losen Partikeln bestehenden Masse von der Wirkung der einzelnen Teilchen für sich und vor allem von ihrer Wechselwirkung unter einander abhängt, so erscheint es zweckentsprechender, damit die durch verschiedene Materialien erhaltenen Resultate möglichst vergleichbar und reproduzierbar seien, die durchschnittliche Entfernung zwischen den einzelnen Partikeln des Pulvers so groß als möglich zu lassen, so daß kleine Veränderungen kaum noch bemerkbar werden. Dann hängt die Magnetisierbarkeit des Gesamtpulvers nur noch von der Menge der als gleichförmig angeordnet gedachten Partikel in der Volumeinheit ab, und zwar ist sie eine lineare Funktion dieser Menge. Diese Voraussetzungen wurden experimentell bestätigt. Bei ihren magnetischen Bestimmungen füllten daher Hilpert und Dieckmann das Material in einem Röhrchen locker auf ein bestimmtes Volumen auf. Kontrollproben mit Materialien von verschiedenen Darstellungen ergaben die vollkommene Reproduzierbarkeit der Werte. Die Verbindung MnAs zeigte einen steilen Abfall der Magnetisierbarkeit zwischen 40 und 45° der bei einem anderen Material von der Zusammensetzung Mn_3As_2 in

*) Die kritische Temperatur des Phosphids liegt so günstig, daß nach Hilpert und Dieckmann mit ihm ein sehr eleganter Vorlesungsversuch ausgeführt werden kann, um die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Temperatur zu zeigen. Das gepulverte, in einem Probierrohr befindliche Phosphid wird zunächst mit der Hand angewärmt, worauf es sich mit einem starken Hufeisenmagneten an den Wandungen nicht mehr hochziehen läßt; dies tritt sofort ein, wenn das Rohr mit kaltem Wasser gekühlt wird.

demselben Temperaturgebiet, jedoch allmählicher auftrat. Mit abnehmendem As-Gehalt nahm auch die Magnetisierbarkeit ab.

Honda[105]) hat unter anderen auch die ganze Reihe der MnSb- und MnSn-Legierungen magnetometrisch untersucht. Fig. 8 stellt die Resultate seiner Messungen bei einem konstanten äußeren Felde $\mathfrak{H} = 4{,}3$ dar. Die Punkte a und b entsprechen den Verbindungen Mn_3Sb_2 und Mn_2Sb, von denen, wie früher gesagt wurde, die erstere mit Sb eine Mischkristallreihe bis zu einem Gehalt von 31,2 Proz. (50,0 Atomproz.) Mn bildet, während die letztere mit Mn eine solche von 47,8 bis 50,5 Proz. (65 bis 69 Atomproz.) Mn gibt. Wie aus der Figur zu ersehen ist, wächst bei der Aufnahme von Sb durch die Verbindung Mn_3Sb_2 die Magnetisierung ständig, bis der Punkt d der Mischkristallsättigung erreicht ist. Diese Mischkristalle haben eine der Formel MnSb entsprechende Zusammensetzung; ob eine wirkliche chemische Verbindung dieser Zusammensetzung existiert, wie man aus manchen Angaben Wedekinds schließen kann, ist, wie schon gesagt, vorläufig noch nicht ent-

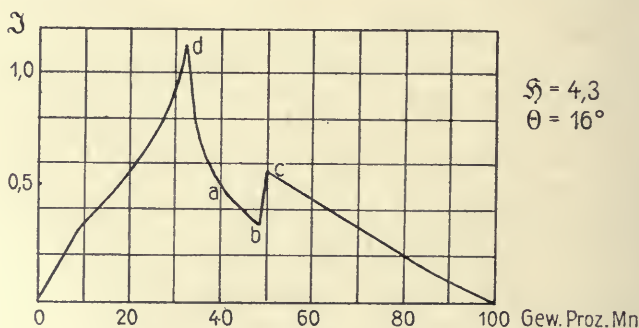


Fig. 8. Magnetisierbarkeit der MnSb-Legierungen.

schieden. Auch die Magnetisierbarkeit der Verbindung Mn_2Sb wird wahrscheinlich durch Zusatz von Mn erhöht; Punkt c dürfte der Magnetisierung der gesättigten Mischkristalle ($Mn_2Sb + Mn$) entsprechen. In diesen Teil der Kurve fallen keine Beobachtungen. Von Punkt c ändert sich mit wachsendem Mangangehalte, also zwischen 50,5 und 100 Proz. Mn, die Magnetisierbarkeit fast linear; dies entspricht der Tatsache, daß diese Legierungen aus zwei Kristallarten bestehen. Die Legierung mit 99 Proz. Mn ist allerdings nicht mehr merklich magnetisierbar.

Ganz ähnliche Verhältnisse hätte man für die Legierungen von 0 bis 31,2 Proz. Mn beobachten sollen, da diese ebenfalls aus zwei Kristallarten, aus gesättigten Mischkristallen ($Mn_3Sb_2 + Sb$) und reinem Sb, bestehen. Nur in dem ersten Teil der Kurve aber fand man Additivität, nachher nicht mehr; ein Verhalten, das auch in anderen ähnlichen Fällen beobachtet worden ist[240]).

Die Verbindung Mn_3Sb_2 verliert ihren Magnetismus bei 315° vollständig, aber nicht diskontinuierlich. Durch Zusatz von Sb zu der Verbindung Mn_3Sb_2 wird die Temperatur des Verlustes des Magnetismus nur bis auf 330° erhöht. Die Verbindung Mn_2Sb mit 47,8 Proz. Mn verliert ihre Magnetisierbarkeit bei 315°, auch dann, wenn sie mit Mangan isomorph gesättigt ist (50,5 Proz. Mn). Da diese Mischkristallphase in allen Legierungen

von 50,5 bis 100 Proz. vorkommt, wurde auch bei diesen allen der Verlust der Magnetisierbarkeit bei 315° beobachtet.

Während die Magnetisierbarkeit der Verbindungen Mn_3Sb_2 und Mn_2Sb durch die Mischkristallbildung mit Sb bezw. mit Mn erhöht wird, ändert sich die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit dabei nicht wesentlich.

Auch die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Konzentration der MnSb-Legierungen wurde bestimmt und für 550° und ein Feld von 10,9 Kilogauß graphisch dargestellt (vgl. Fig. 9). Die Suszeptibilität erwies sich im allgemeinen als vom Felde unabhängig, nur bei den Legierungen mit 10, 20 und 26 Proz. Mn wurde eine Zunahme der Suszeptilität mit zunehmendem Felde von 3, 2, bezw. 1 Proz. für 1 Kilogauß gefunden.

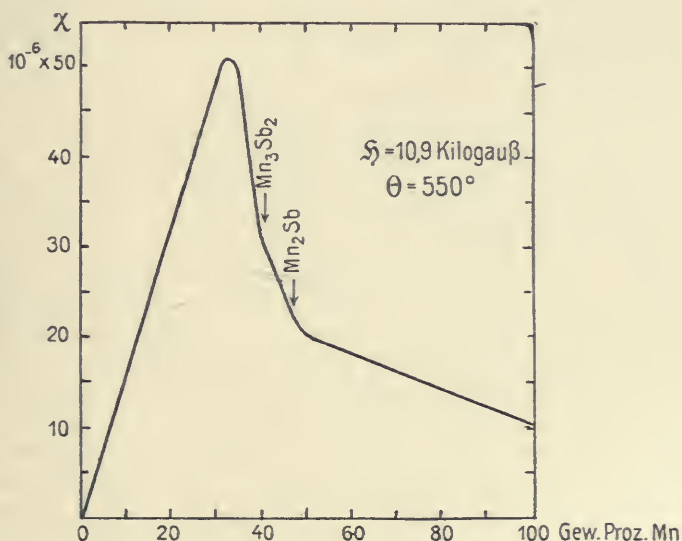


Fig. 9. Magnetische Suszeptibilität der Mn-Sb-Legierungen.

Die Mn-Sn-Legierungen sind, wie zuerst Williams festgestellt hat, bei einem zwischen 92 und 7 Proz. liegenden Mangangehalt magnetisch. Honda fand dies bestätigt und beobachtete außerdem, daß die Legierungen von 92 bis 48 Proz. Mn außer induziertem auch noch einen verhältnismäßig großen remanenten Magnetismus zeigen, der durch die gewöhnlichen Entmagnetisierungsmethoden nicht verändert wird.

Bei der Konzentration 64,9 Proz. Mn, entsprechend der Verbindung Mn_4Sn, findet man ein Maximum sowohl der remanenten als auch der induzierten Magnetisierung. Die beiden anderen Verbindungen, MnSn und Mn_2Sn besitzen keinen remanenten Magnetismus. Zwischen 7 und 48 Proz. Mn, änderte sich die induzierte Magnetisierung mit der Konzentration ganz unregelmäßig, wahrscheinlich weil die untersuchten Legierungen wohl noch nicht genügend gealtert waren.

Heuslers Manganbronzen [241–279].

Die Auflösungen der magnetischen Legierungen von Mn mit Al, Sb, Bi, Sn in Kupfer sind ebenfalls magnetisierbar. Die Manganaluminiumbronzen

sind sogar noch stärker magnetisierbar als die MnAl-Legierungen selbst; im Vergleich mit ihnen ist die Magnetisierbarkeit der Manganzinnbronzen nur klein. Die Manganaluminiumbronzen können entweder durch Auflösung von MnAl in Cu oder von Al in MnCu dargestellt werden. In ähnlicher Weise werden auch die Manganzinnbronzen hergestellt. Diese ternären Legierungen haben eine große technische Bedeutung erlangt wegen ihrer wertvollen mechanischen Eigenschaften. Manche Manganaluminiumbronzen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ihre Festigkeitseigenschaften bei Temperaturen bis zu 300° noch nicht verlieren und sich daher für die Fabrikation gewisser Maschinenteile eignen.

Manganzinnbronzen mit 1 bis 4 Proz. Mn und 7 bis 15 Proz. Sn werden zur Herstellung von Schiffsschrauben verwendet. Gewöhnliche Manganzinnbronze hat denselben mechanischen Widerstand wie angelassener Stahl, während unter Druck gegossene Manganbronze sich dem Widerstand des gehärteten Stahls nähert.

Die Manganaluminiumbronzen waren Gegenstand ausgedehnter magnetometrischer Untersuchungen, die, besonders auf Veranlassung von Heusler und Richarz, von vielen Forschern ausgeführt wurden.

Die ersten Meßresultate waren nicht vollkommen einwandfrei, da sich der magnetische Zustand der Legierungen nachträglich als in hohem Maße von ihrer Vorgeschichte abhängig erwies.

So sind z. B. die schmiedbaren Mn-Al-Bronzen, mit etwa 20 Proz. und weniger Mn und etwa 6 Proz. und mehr Al, bei Rotglut geschmiedet und in kaltem Wasser oder Quecksilber abgeschreckt, zunächst vollkommen unmagnetisch. Wenn man sie aber in siedendem Toluol oder Xylol einige Stunden anläßt, so wird schnell das Maximum der Magnetisierbarkeit erreicht, und zwar hat das so behandelte Material keine oder höchstens eine verschwindend kleine Hysteresis. Läßt man die rotglühende Legierung aber langsam erkalten, so besitzt sie schon unmittelbar nach dem Erkalten polare Eigenschaften und erreicht nach dem Altern annähernd die gleiche Magnetisierbarkeit wie im vorigen Falle, doch besitzt sie eine um so stärkere Hysterese, je langsamer sie die Umwandlungstemperatur bei der Erkaltung durchlaufen hatte. Ein und dasselbe Stück dieser schmiedbaren Mn-Al-Bronzen kann beliebig oft in einen der drei genannten charakteristischen physikalischen Zustände übergeführt werden, nämlich in den

a) labilen schwach ferromagnetischen Zustand,
b) stark ferromagnetischen Zustand mit verschwindend kleiner Hysterese,
c) stark ferromagnetischen Zustand mit starker Hysterese.

Die anderen Heuslerschen Legierungen sind unmittelbar nach der Herstellung in einem zwischen a und b oder zwischen a und c befindlichen Zustand, je nach den Versuchsbedingungen, die jedoch auch bei großer Erfahrung schwierig zu beherrschen sind, so daß man bei den Messungen auf diesen Umstand achten muß.

Die Suszeptibilität der Mn-Al-Bronzen wird nicht nur durch die thermische Vorgeschichte, sondern in noch höherem Maße durch die chemische Zusammensetzung beeinflußt. Die früher von Heusler ausgesprochene Vermutung, daß die Mn-Al-Bronzen als Lösungen der Verbindung MnAl in Kupfer zu betrachten seien und daß die Höhe der Magnetisierung durch den Gehalt der Legierung an dieser Verbindung bedingt wäre, wurde durch eine spätere, von Heusler und Richarz[260]) mitgeteilte Versuchsreihe nicht bestätigt. Es hat sich viel-

mehr herausgestellt, daß die Magnetisierbarkeit bei konstantem Al-Gehalt mit dem Mangangehalt zunimmt, während sie bei konstantem Mn-Gehalt zunächst mit dem Al-Gehalt bis etwa 13 Proz. Al zunimmt, um dann wieder abzunehmen.

Die untersuchten Legierungen hatten einen maximalen Mn-Gehalt von 30 Proz.; kupferärmere Systeme sind bisher nicht untersucht worden, weil deren gewaltige Härte und Sprödigkeit die magnetometrische Untersuchung aufs äußerste erschwert. Auch die untersuchten Al-reicheren Legierungen sind glasartig hart und spröde und mußten mit Schmirgel bearbeitet werden.

Eine Übersicht über die Verhältnisse kann man erhalten durch ihre Darstellung im Dreiecksdiagramm. Die Zusammensetzung einer Legierung

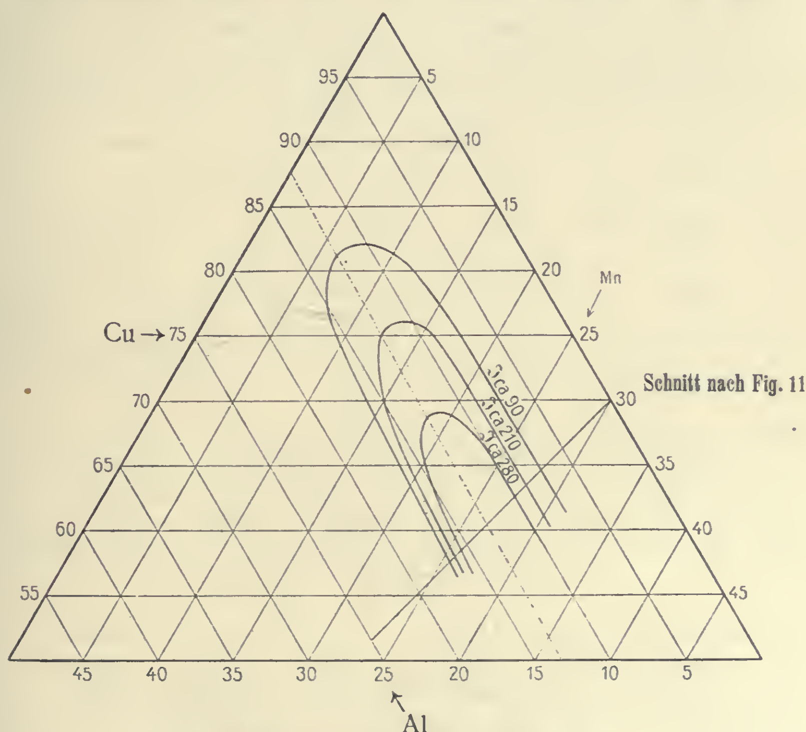


Fig. 10. Magnetisierbarkeit der Mn-Al-Bronzen.

entspricht einem Punkt des Dreiecks, während die Höhe seiner Magnetisierbarkeit durch die Länge einer auf dem betreffenden Punkt errichteten Senkrechten dargestellt werden kann. Man erhält so ein räumliches Modell, von dem hier eine Grundprojektion gegeben wird (vgl. Fig. 10). Der Gebirgszug, welcher so dargestellt wird, hat eine Kammlinie in einer der Mn-Cu-Kante fast parallel verlaufenden Geraden (entsprechend etwa 13 Proz. Al); Höhenlinien verbinden die Punkte gleicher Magnetisierbarkeit. Diese scheinen links von der Gipfellinie steiler abzufallen, als sie rechts von ihr ansteigen. Fig. 11 stellt einen vertikalen Schnitt durch den Gebirgszug in der Richtung der in der Grundprojektion gezeichneten Linie dar.

Die Kammlinie entspricht der Lage einer Verbindung der Formel $AlMe_3$, in der Me teils Kupfer, teils Mangan sein kann; sie verbindet also die Punkte,

die den Zusammensetzungen der Verbindungen $AlCu_3$, mit 12,44 Proz. Al, und $AlMn_3$, mit 14,12 Proz. Al, entsprechen. Da einerseits Mn mit Cu vollkommen isomorph ist und andererseits die Verbindung $AlCu_3$ existiert[280]), so nehmen Heusler und Richarz an, daß in der Verbindung $AlCu_3$ Kupfer durch Mangan isomorph ersetzt werden kann. Man hat es danach hier mit einer Reihe von Mischkristallen der Verbindungen $AlCu_3$ und $AlMn_3$ zu tun. Auch in diesem Fall ist also die Magnetisierbarkeit der Mn-Al-Bronzen an die Anwesenheit einer bestimmten magnetischen Verbindung gebunden, nämlich an die Anwesenheit von $AlMn_3$. Es wurde ja schon mitgeteilt, daß nach Hindrichs die Mn-Al-Legierungen mit einem zwischen 25 und 10 Proz. liegenden Al-Gehalt schwache Suszeptibilität besitzen, deren Maximum bei einer der Verbindung $AlMn_3$ entsprechenden Zusammensetzung beobachtet wurde. Man kann sich nun unschwer erklären, warum durch das Hinzukommen des Kupfers die Magnetisierbarkeit der Mn-Al-Legierungen erhöht wird. Hindrichs[204])

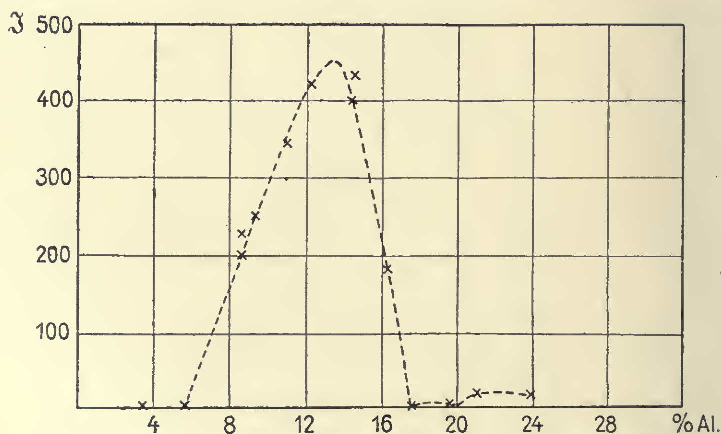


Fig. 11. Magnetisierbarkeit der Mn-Al-Bronzen.

fand, daß die Verbindung $AlMn_3$ bei ihrer Erstarrungstemperatur fast vollkommen zersetzt ist und daß sie sowohl mit Mn als mit Al Mischkristalle gibt. $AlMn_3$ ist also eine unbeständige Verbindung, die sich erst in den erstarrten Legierungen bildet und möglicherweise auch bei gewöhnlicher Temperatur weitgehend dissoziiert ist, da sie mit den Zersetzungsprodukten feste Lösungen zu bilden vermag. Die Verbindung $AlCu_3$ ist dagegen beständiger, wie aus dem Zustandsdiagramm der AlCu-Legierungen hervorgeht; ihre Mischkristalle mit $AlMn_3$ müssen infolgedessen beständiger sein als die letztere Verbindung für sich. Gegenwart von $AlCu_3$ macht also die Verbindung $AlMn_3$ beständiger, gerade wie das Mangancarbid Mn_3C den Zementit Fe_3C stabilisiert, so daß schon 1 Proz. Mn die Zersetzung des Zementits und die Graphitabscheidung verhindert.

Die Kammlinie, welche die maximale Magnetisierbarkeit darstellt, wird, falls die Reihe von Mischkristallen $AlMn_3$ — $AlCu_3$ keine Lücke hat, mit zunehmendem Mn-Gehalt nicht beständig wachsen, sondern nach dem Erreichen eines Maximums fallen. Die frühere Angabe, daß bei den aus 30 Atom-Proz. Mangan enthaltendem Mangankupfer mit Aluminium hergestellten Legierungen das Maximum der Magnetisierbarkeit bei dem Verhältnis 1 Atom Mn : 1 Atom Al

erreicht wird, bleibt insofern richtig, als die Konzentration zufällig annähernd dem Verhältnis 1 Al : 1 Mn : 2 Cu entspricht.

Die Mn-Al-Bronzen haben, wie Eisen und Nickel, einen magnetischen Umwandlungspunkt. Die Lage dieser Punkte steigt im allgemeinen mit steigendem Aluminiumgehalt. So war z. B. eine Schmelze von 26,5 Proz. Mn, 14,6 Proz. Al und 58,9 Proz. Cu noch bei 360^0 magnetisierbar, hingegen eine Legierung mit rund 16 Proz. Mn, 8 Proz. Al und 76 Proz. Cu schon oberhalb 160^0 unmagnetisch. Verunreinigungen und besonders Blei setzen die Lage der Umwandlungspunkte sehr stark herunter, so daß eine ebenfalls rund 16 Proz. Mn und 8 Proz. Al enthaltende bleihaltige Bronze schon bei 60 bis 70^0 unmagnetisch ist. Beim Erkalten kehren die magnetischen Eigenschaften zurück.

Richarz[281]) fand für Mn-Al-Cu-Legierungen, die Al und Mn in Atomverhältnissen enthielten, einen Sättigungswert des Ferromagnetismus von etwa $^3/_4$ desjenigen des Gußeisens. Die Permeabilität läßt sich oft beträchtlich durch zeitweiliges Erhitzen auf 100^0 steigern, während Erhitzen auf höhere Temperatur, besonders über die Umwandlungstemperatur hinaus, von einem teilweisen oder auch gänzlichen Verlust der magnetischen Eigenschaften begleitet ist.

Die Heuslerschen Legierungen zeigen einen außerordentlich starken Hall-Effekt von demselben Vorzeichen wie das Eisen.

Bezüglich des magnetooptischen Kerr-Effektes bei den Heuslerschen Legierungen und anderen Manganverbindungen vgl. [281a]).

Die magnetischen Aluminiumbronzen besitzen nur geringes elektrisches Leitvermögen, etwa von der Größenordnung des Manganins.

Was die anderen ternären magnetischen Manganlegierungen anbelangt, so liegen nur wenige Messungen an Manganzinnbronzen vor. Hier sei nur erwähnt, daß die Verbindungen Mn_4Sn, Mn_2Sn, MnSn den Verbindungen Cu_4Sn, Cu_2Sn, CuSn entsprechen[282, 283]); es wäre interessant festzustellen, ob zwischen den entsprechenden Cu-Sn- und Mn-Sn-Verbindungen ähnliche Beziehungen obwalten, wie zwischen $AlCu_3$ und $AlMn_3$.

Verbindungen des einwertigen Mangans.

Die Existenz eines Mangansuboxyds, Mn_2O, welches durch Einwirkung von Wasser auf metallisches Mangan bei Luftabschluß entstehen soll, ist behauptet[39]), aber von anderer Seite[284]) angezweifelt worden.

Über die vorübergehende Bildung von $Mn^{\cdot}$-Ion siehe Seite 632 unter „elektromotorisches Verhalten des metallischen Mangans“ (Kuessner[133])).

Verbindungen des zweiwertigen Mangans.

Die **Manganosalze,** die Salze des zweiwertigen Mangans, sind die beständigsten Verbindungen dieses Metalls. Sie entstehen durch Auflösen des Metalls in Säuren oder durch Reduktion der höheren Verbindungsformen in saurer Lösung. Es genügt bereits die Einwirkung einer Säure auf die höheren Verbindungsstufen bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur, um Sauerstoff, Chlor und dgl. frei zu machen und Manganosalz zu bilden. Man-

ganohydroxyd, -carbonat und -sulfit werden leicht durch Säuren in die entsprechenden Salze übergeführt. Die in Wasser unlöslichen Salze lösen sich in den meisten starken Säuren leicht auf. Die wässerigen Lösungen der normalen Salze röten Lackmus nicht, sind also nicht merklich hydrolysiert, ein Zeichen für die ziemlich stark basische Natur des zweiwertigen Mangans.

Manganosalze schmecken salzig bitter, schwach adstringierend. Sie sind blaßrosa; die in Wasser schwerlöslichen Salze, wie das Phosphat, das Oxalat, das Tartrat usw. sehen in gefälltem, d. i. amorphem, fein verteiltem Zustande fast weiß aus; im kristallinischen Zustand sind sie aber ebenfalls schwach rosa gefärbt.

Allgemeines physikalisches Verhalten. Die Farbe der Manganosalze ist vielfach erörtert worden[284 bis 296]). Da Farbenunterschiede zwischen gleich zusammengesetzten Proben desselben Salzes beobachtet wurden, ja sogar auch zwischen den aus derselben Lösung sich ausscheidenden Kristallen, wurde mehrfach die Meinung ausgesprochen, daß die Rosafarbe von der Anwesenheit einer höheren Oxydationsstufe des Mangans oder von Kobalt herrühre und die Manganosalze an sich farblos seien. Gorgeu[297 bis 299])) hat indessen bewiesen, daß die Manganosalze und deren wässerige Lösungen auch bei Abwesenheit von Kobalt und von höheren Oxydationsstufen des Mangans schwach rosa gefärbt sind und daß umgekehrt manche farblose Proben durch Ferro-, Nickel- oder Kupfersalze verunreinigt waren. Gorgeu reinigte die Manganosalze durch Manganosulfid bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff. Unter diesen Umständen werden Kobalt, Nickel, Eisen und Kupfer vollständig gefällt. Eine Lösung, die $^1/_{200000}$ dieser Metalle enthält, gibt mit Mangansulfid bei höherer Temperatur Schwärzung. Über andere Reinigungsverfahren der Manganosalze siehe[289, 300 bis 303]).

Dichte der Manganosalzlösungen. J. Wagner[304]) hat den Modul angegeben, mit dem sich die Dichte der Manganosalzlösungen bei 25° aus der des Chlornatriums berechnet. Für das Äquivalentgewicht des Mangans gibt er den Modul 120, womit sich z. B. für die halbnormale Lösung des Chlorids, die Dichte 1,0268 berechnet, während 1,0259 gefunden wurde.

Brechungsvermögen. Gladstone[305]) gibt für das spezifische Brechungsvermögen des Mangans in den Manganosalzen den Wert 0,208, woraus man die Atomrefraktion 11,5 berechnet. Pope[306]) gibt für die Refraktion des Manganoions die Zahl 14,04 an, die sich auf den festen Zustand bezieht und für die D-Linie gilt. Vgl. die kritische Bemerkung von Tutton[307]).

Phosphoreszenz-Erregung. Die Manganosalze haben die interessante Eigenschaft, einen großen Einfluß auf die Phosphoreszenz gewisser Stoffe auszuüben. Lecoq de Boisbaudran[308]) brachte eine Reihe nicht oder nur schwach phosphoreszierender, sehr reiner Oxyde (geglühte Carbonate von Ca, Sr, Mg) und Sulfate (Ca, Sr, Mg, Be, Pb, Cd, Zn) durch Zusatz kleiner Mengen von Mangan zu heller Phosphoreszenz. Er meint, daß man auf Grund dieser Eigentümlichkeit äußerst kleine Mengen Mangan nachweisen könne. Siehe auch Klatt und Lenard[309]) und Mourelo[310]).

Magnetismus der Manganosalze. Während das Mangan an sich schwach paramagnetisch, in seinen binären Verbindungen schwächer ferromagnetisch ist als Eisen, Nickel und Cobalt, steht es in den Manganosalzen nach seinem Atommagnetismus an der Spitze der magnetischen Metalle. Allerdings ist seine Stelle in der Reihe noch nicht ganz eindeutig

bestimmt, da nach manchen Forschern $Mn^{\cdot\cdot}$-Ion stärker, nach anderen schwächer magnetisch als $Fe^{\cdot\cdot}$-Ion sein soll.

Wenn man nach Wiedemann[311]) den Atommagnetismus des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ions gleich 100 setzt, so ergibt sich der des $Mn^{\cdot\cdot}$-Ions zu 100,4 und der des $Ni^{\cdot\cdot}$-Ions zu 30,5. G. Jäger und St. Meyer[312]) stellen folgende Reihe auf:

Ni	$\chi \cdot 10^6 = 2 \cdot 2{,}5$	c. g. s.-Einh.
Co	„ „ $= 4 \cdot 2{,}5$	„
Fe	„ „ $= 5 \cdot 2{,}5$	„
Mn	„ „ $= 6 \cdot 2{,}5$	„

Nach Liebknecht und Wills[313, 314]) dagegen steht der Atommagnetismus des $Mn^{\cdot\cdot}$-Ions zwischen dem des Ferri- und dem des Ferroions. Setzt man den Atommagnetismus des Nickels gleich a, so ist jener des zweiwertigen Mangans nach Wiedemann 3,29·a, nach Jäger und Meyer 3·a, nach Liebknecht und Wills 3,49·a.

Die Methode, nach der Liebknecht und Wills den molaren Magnetismus der Mangansalze bestimmten, beruht auf der Ermittlung des Massenverhältnisses von Lösung und Salz M_w/M_s in denjenigen Lösungen, in denen das Gegeneinanderwirken des Diamagnetismus des Wassers und des Paramagnetismus der Salze magnetische Indifferenz bedingt. Dann gilt:

$$\frac{\varkappa_m}{w} = m \frac{M_w}{M_s},$$

wo $\varkappa_m$ die molare Suszeptibilität, w die Suszeptibilität des Wassers mit Fortlassung ihres negativen Vorzeichens und m das Molargewicht des Salzes bedeuten. Die Methode liefert zunächst den Wert für $\frac{\varkappa_m}{w}$, die relative molekulare Suszeptibilität des Salzes. Durch Multiplikation mit w ergibt sich dann $\varkappa_m$ selbst, aber mit geringerer Sicherheit, da man im Zweifel sein kann, welchen Wert man für w einsetzen soll. Liebknecht und Wills setzen $0{,}75 \cdot 10^{-6}$, nach F. Auerbach[315]) wäre der Wert 0,78 richtiger.

Die von Liebknecht und Wills für die verschiedenen Manganosalze mitgeteilten Zahlen sind die folgenden:

	$\frac{\varkappa_m}{w}$	$\varkappa_m$
Manganofluorid	20060	0,01504
Manganochlorid	20530	0,01540
Manganobromid	20340	0,01524
Manganojodid	20220	0,01516
Manganosulfat	20190	0,01514
Manganoammoniumsulfat	20130	0,01509
Manganonitrat	20480	0,01536

Für die magnetische Suszeptibilität, bezogen auf die Masseneinheit, werden die folgenden Werte angegeben:

	Temp.	$\varkappa \cdot 10^6$
Manganofluorid	18°	162
Manganochlorid	18°	117
„	18°	122
„	18—20°	127
Manganobromid	18°	71

	Temp.	$\varkappa \cdot 10^6$
Manganojodid	18°	49,1
Manganosulfat	18°	98,4
"	18°	100
"	18—20°	114
Manganonitrat	18°	81,5
"	18°	85,8
Manganoammoniumsulfat	18°	53,3

Über die Änderung der magnetischen Suszeptibilität des Wassers und wässeriger Lösungen von Manganochlorid, -sulfat und -nitrat siehe Piaggesi[316]. Über die Abhängigkeit der Magnetisierungszahl der Manganochlorid- und -sulfatlösungen von der Feldstärke siehe Heydweiller[317]. Vgl. auch Pascal[318].

Allgemeines chemisches Verhalten. Beständigkeit gegen Erhitzen. Viele Manganosalze, die nicht besonders veränderliche Anionen enthalten, vertragen ein mäßiges Erhitzen bei Luftabschluß ohne wesentliche Veränderungen. Wirkt aber der Luftsauerstoff ein und liegt das Salz einer flüchtigen Säure vor, so tritt Zersetzung ein, die schließlich zur Bildung von Manganoxyduloxyd oder Manganoxyd führen kann (Gorgeu [319, 320]).

Hydrolyse. Die wässerigen Lösungen der Manganosalze sehen je nach der Konzentration schwach rosa bis farblos aus, sind aber nicht vollkommen beständig. Nach Gorgeu[321, 322] scheiden sich aus mäßig konzentrierten, neutralen Lösungen unter Einwirkung des Luftsauerstoffs, langsam im Dunkel, rascher im Licht, braune Flocken von hydratischen Oxyden ab. Die Zusammensetzung des Niederschlags wechselt mit dem Anion des Salzes und liegt zwischen $2MnO \cdot MnO_2 + aq$ und $2MnO \cdot 3MnO_2 + aq$. Die Menge des so gefällten Mangans ist aber nur sehr gering. Es ist unentschieden, ob diese Erscheinung allein durch die Hydrolyse des Salzes bedingt ist oder ob die Alkalität des Glases mitspielt. Konzentriertere oder angesäuerte Lösungen sind beständiger.

Die wässerigen Lösungen vieler Manganosalze lassen sich ohne Veränderung eindampfen, die des Acetats dagegen nicht; diese scheidet $2MnO \cdot MnO_2 + aq$ ab.

Verhalten gegen Reduktionsmittel. Mangansulfat, -nitrat und -chlorid erleiden in Lösung durch Wasserstoff (platiniertes Platinblech in Wasserstoff und Lösung) keine Veränderung (B. Neumann[127]). Über das Verhalten von Manganosalzlösungen gegen Magnesium, Zink und Aluminium siehe S. 618 [71 bis 78].

Verhalten gegen Oxydationsmittel. Manganosalze werden von Oxydationsmitteln je nach den Versuchsbedingungen in Manganisalze, in Mangandioxyd oder in Permanganat übergeführt.

Schönbein[323] hat zuerst beobachtet, daß Ozon mit einem Manganosalz getränktes Papier braun färbt. Konzentrierte Lösungen von Manganosalzen geben mit Ozon braune Fällungen, die je nach der angewandten Ozonmenge mehr oder weniger dem hydratischen Mangandioxyd nahe stehen. Sind die Lösungen dagegen verdünnt (die Verdünnung soll aber nicht 1:3000 überschreiten), so kann sich eine violette Lösung von Übermangansäure bilden. Bei höheren Verdünnungen wird die Lösung nur gelblichbraun gefärbt (Mailfert[324]). Nach Maquenne[325] bildet Ozon bei Einwirkung auf eine verdünnte Lösung von Mangansulfat in 10 proz.

Schwefelsäure Übermangansäure, ohne daß Mangandioxyd ausfällt. Bei Anwendung von 30 proz. Schwefelsäure soll sich dagegen Manganisulfat bilden. Auch aus konzentrierten Mangansulfatlösungen fällt Ozon nur dann Mangandioxyd aus, wenn die Konzentration der Schwefelsäure nicht über 50 Proz. beträgt; sonst bildet sich Manganisulfat. Ähnlich verhält sich Manganonitrat in Salpetersäure und Manganochlorid in Salzsäure. Im letzteren Falle entwickelt sich bei Anwendung von konzentrierter Salzsäure Chlor. Aus essigsauren Lösungen wird hydratisches Mangandioxyd, und zwar quantitativ, ausgefällt (Jannasch und Gottschalk[326])).

Auch Wasserstoffsuperoxyd fällt aus essigsauren Manganosalzlösungen Mangandioxyd aus[327]). Bariumsuperoxyd verändert Manganosalzlösungen nicht, es tritt nur Sauerstoffentwicklung ein[328]).

Persulfate verwandeln Manganosalze in schwach saurer Lösung in Mangandioxyd; bei Gegenwart von Silbersalzen aber (0,001 mg/ccm ist schon genügend) geht die Oxydation in der Kälte weiter bis zur Übermangansäure (Marshall[329, 329a])). Auf diese Beobachtung hat Marshall eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Manganmengen und Stehman[330]) eine maßanalytische Manganbestimmung gegründet. Die Fähigkeit der Manganosalze, sich zu Mangandioxyd zu oxydieren, nimmt mit wachsendem Säuregehalt ab; diese Abnahme kann aber durch eine Erhöhung der Persulfatmenge aufgehoben werden, vorausgesetzt, daß der Säuregehalt nicht außergewöhnlich hoch ist. Die Fällung des Mangans ist unter diesen Bedingungen noch quantitativ, wenn die Flüssigkeit 100 g H_2SO_4 in 1 Liter enthält (Baubigny[331])).

Die kristallisierten neutralen Persalze KNO_4, $NaPO_4$ u. dergl. geben mit Manganochlorid und -sulfat rosa gefärbte, beständige Niederschläge, die Mangansalze der Persäuren, die sich in Salzsäure unter Aufbrausen lösen. Ist das Persalz durch Na_2O_2 verunreinigt, so liefert es amorphe braune Fällungen[332]).

Chlor, in heiße verdünnte neutrale oder schwach saure Manganosalzlösungen eingeleitet, scheidet hydratisches Dioxyd aus. Dabei bildet sich nach Volhard[153]) vorübergehend Übermangansäure[333 bis 337]).

Brom wirkt ähnlich wie Chlor. Jod, in KJ gelöst, wirkt nur auf das Hydroxyd ein; das Carbonat wird wenig angegriffen; die anderen Salze gar nicht[322]). Chlorkalk, Natriumhypochlorit und -hypobromit fällen hydratisches Dioxyd aus; in der Wärme bildet sich auch Permanganat[342]).

Chlor-, Brom- und Jodsäure wirken auf Manganosalze, je nach den angewandten Mengen und der Temperatur, mehr oder weniger stark oxydierend ein, indem rote bis rotviolette Färbungen oder Fällungen entstehen oder Mangandioxyd sich abscheidet. Eine 0,0001 n $MnCl_2$-Lösung wird durch KJO_4 noch rot gefärbt[343 bis 348]).

Salpetersäure oxydiert die Manganosalze nicht.

Cerinitrat scheidet selbst aus sehr verdünnten Lösungen Mangandioxyd aus[349]). Letzteres wird auch durch eine alkalische Ferricyankaliumlösung erhalten[350]).

Mit Platinchloridlösung[351]) bildet $MnSO_4$-Lösung im Sonnenlicht allmählich Platinchlorür; im Dunkeln und im zerstreuten Licht bleibt die Reaktion aus. Manganchlorür wirkt weniger stark als $MnSO_4$. Vermutlich stellt sich ein Gleichgewicht ein, etwa:



$$PtCl_4 + 2\,MnCl_2 \rightleftarrows 2\,MnCl_3 + PtCl_2.$$

Über die Einwirkung des Permanganats auf Manganosalze siehe w. u.

HgO wirkt auf Manganosalze oxydierend ein, gleichzeitig wirkt es auch als Base, so daß verschiedenartige Produkte entstehen.

Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung gibt mit Manganosalzen einen schwarzen Niederschlag, welcher auf 1 Atom Mn 2 Atome Ag enthält und aus $MnO_2 + 2Ag$ oder aus $Ag_4O \cdot Mn_2O_3$ bestehen könnte (Wöhler[150]), H. Rose[151, 354])).

Bleisuperoxyd gibt, langsam in der Kälte, rascher in der Wärme, Mangandioxydhydrat, und zwar auch in Gegenwart von Mineralsäuren vollständig, nur bei Anwesenheit von HNO_3 und H_2SO_4 entsteht Übermangansäure. Die Bildung von Übermangansäure beim Kochen mit PbO_2 und HNO_3 ist eine sehr empfindliche Reaktion auf Mangan (Empfindlichkeitsgrenze 0,002 mg Mn)[144, 145, 146, 153, 355 bis 363]). Wismutperoxd[147]) und Silberperoxyd (Kühling[364])) wirken auf Manganosalze wie PbO_2 ein. Doch werden, wie Volhard[153]) gezeigt hat, bei Gegenwart größerer Mengen von Salpetersäure erhebliche Quantitäten von $Mn^{\cdot\cdot}$-Salzen durch PbO_2 nur in Mangandioxyd verwandelt; vorübergehend bildet sich nämlich Übermangansäure, die dann sekundär auf das noch unveränderte Manganosalz unter Bildung von Mangandioxyd einwirkt. Bei Anwesenheit von wenig Manganosalz bleibt die Reaktion aber bei der Bildung von Übermangansäure stehen.

Auch die Einwirkung des Silberperoxyds ist nach Kühling im gleichen Sinne außerordentlich stark von den Mengenverhältnissen abhängig. Zur vollständigen Überführung des Manganoxyduls in Übermangansäure muß man ungefähr das 8,6-fache der berechneten Menge Silberperoxydnitrat anwenden. Zwischen Blei- und Silberperoxyd besteht ein Unterschied nur darin, daß die Umsetzung mit PbO_2 und HNO_3 erst bei höherer Temperatur rasch vor sich geht, während das Silberperoxyd bereits in der Kälte energisch reagiert. Noch energischer scheint Wismutsuperoxyd auf salpetersaure Manganosalzlösungen einzuwirken, wie aus Untersuchungen von Schneider[147, 365]) hervorzugehen scheint.

Die Oxydation der Manganosalze durch PbO_2 in salpetersaurer Lösung in der Kälte wird durch die Anwesenheit von $AgNO_3$ stark beschleunigt. Nach Barbieri[366]) wirkt das Silbernitrat als Sauerstoffüberträger, und zwar unter intermediärer Bildung von $Ag(NO_3)_2$, welches, wie Barbieri nachgewiesen hat, in salpetersaurer Lösung aus $AgNO_3$ und PbO_2 entsteht.

Eine Lösung, die Spuren eines Manganosalzes neben viel Natriumpyrophosphat erhält, wird bei gelindem Erhitzen mit PbO_2 und Salzsäure blauviolett. Ersetzt man das Pyrophosphat durch $NaPO_3$ oder Na_2HPO_4, so wird die Lösung rotviolett bzw. braun[359, 367]).

Manganosalze reduzieren auch Fehlingsche Lösung unter Bildung von Manganitartrat[368]).

Elektrolytische Oxydation der Manganosalze. Manganosalze werden durch Elektrolyse mit unangreifbarer Anode oxydiert. Je nach der Art und Menge der in Lösung befindlichen Säure und Wahl der sonstigen Versuchsbedingungen kann man Manganisalze, Salze des vierwertigen Mangans, Braunstein, sowohl als Hydrat als auch in Form brauner unlöslicher Abkömmlinge (z. B. $Mn_3O_5 \cdot H_2O$), endlich Übermangansäure erhalten.

Die Abscheidung von Mangandioxyd bei der Elektrolyse von Manganosalzen wurde schon von Becquerel[369]) und von Fischer[370]) beobachtet;

die späteren Untersuchungen hierüber hatten meist den Zweck, die Bedingungen für eine quantitative Abscheidung des Mangans als Dioxyd festzustellen[371 bis 379].

Über die Entstehungsbedingungen der anderen Verbindungen, welche sich bei der Elektrolyse der Manganosalze an der Anode bilden und in Lösung verbleiben, sind bis heute nur wenige, nicht ganz sichere und klare Angaben vorhanden. Schon Luckow[371]) hatte Bildung von Übermangansäure beobachtet, wenn der Elektrolyt zu reich an freier Salpetersäure war (Schucht[380])). Piccini[381]) benützte später die elektrolytische Oxydation des Manganosulfats zu Manganisulfat, um die Manganalaune darzustellen. Die ersten Untersuchungen, die unter einem allgemeineren Gesichtspunkt ausgeführt wurden, sind die von Frei[382]), welche von Elbs angeregt und geleitet wurden[383, 384]). Verschiedene Manganosalze (Sulfat, Nitrat, Chlorid, Chlorat, Perchlorat, Orthophosphat, Acetat, Pikrat) wurden bei Gegenwart wechselnder Mengen der entsprechenden Säuren der Elektrolyse unterworfen. War die Acidität der Lösung schwach, so bildete sich nur Dioxyd; bei Gegenwart größerer Säuremengen dagegen konnte in manchen Fällen die Abscheidung des Dioxyds verhindert und die Oxydation auf die Bildung von Permanganat (z. B. bei Manganonitrat) oder eines Salzes des dreiwertigen Mangans (z. B. bei Manganoacetat) beschränkt werden. In den meisten Fällen aber wurde, auch bei Anwendung größerer Säuremengen, Dioxyd neben anderen löslichen Oxydationsprodukten erhalten. So bilden sich z. B. bei der Elektrolyse des Manganochlorats Dioxyd und Übermangansäure, bei jener des Orthophosphats Dioxyd und Manganiphosphat. Auch bei der Elektrolyse des Sulfats bildet sich bei schwacher Acidität der Lösung nur Dioxyd, bei einer etwas größeren daneben ein rotes Oxydationsprodukt und bei noch höheren Säurekonzentrationen nur letzteres allein. Die rote Färbung der oxydierten Lösung rührt, wie die spektroskopische Beobachtung lehrt, nur in wenigen Fällen von Übermangansäure her, in den meisten ist sie durch Manganisulfat bedingt. Aber auch dann, wenn das Endprodukt der Oxydation nur aus Manganisulfat besteht, ist das erste Oxydationsprodukt in der Nähe der Anode Übermangansäure. Das Manganisulfat würde sich danach wenigstens zum Teil durch eine sekundäre Reaktion aus Manganosulfat und Übermangansäure bilden. Die vollständige Überführung des zweiwertigen Mangans durch elektrolytische Oxydation in Übermangansäure ist nur dann möglich, wenn die Lösung sehr verdünnt ist, sonst bildet sich die Übermangansäure nur intermediär und wirkt weiter auf das nicht oxydierte Salz unter Bildung von Verbindungen des drei- oder vierwertigen Mangans. Die elektrolytische Oxydation geht also in ähnlicher Weise vor sich, wie die Oxydation der Manganosalze durch PbO_2 in Gegenwart von HNO_3 (s. S. 688).

Außer Mangandioxyd wurden auch andere Derivate des vierwertigen Mangans durch Elektrolyse erhalten. Nach einem Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik[385]) bildet sich aus $MnSO_4$, in H_2SO_4 von 40 bis 60° Bé gelöst, zuerst rotes $Mn_2(SO_4)_3$, dann braunes $Mn(SO_4)_2$.

Nach Skirrow[386]), der einige wenige Versuche über die elektrolytische Oxydation von Manganosulfat ausgeführt und aus ihnen Schlüsse gezogen hat, die mit denen von Elbs und Frei nicht ganz übereinstimmen, scheidet sich beim Elektrolysieren einer mit H_2SO_4 angesäuerten, etwa 0,1 norm. $MnSO_4$-Lösung Mangandioxyd aus, während sich in flußsaurer Lösung eine braune Lösung bildet, die wahrscheinlich MnF_4 enthält. Die Permanganatbildung

soll erst in einer zweiten Reaktion aus dem zuerst gebildeten MnO_2 oder MnF_4 erfolgen.

Der Einfluß der F'-Ionen auf die Oxydation des Manganosulfats wurde auch von Levi und Ageno[387]) festgestellt, die eine annähernde spektroskopische Bestimmung des Permanganats versucht haben. Sie fanden in Übereinstimmung mit Elbs und Frei, daß, wenn die schwefelsäurehaltige Lösung nicht genug Säure enthielt, bei der Elektrolyse $Mn_2(SO_4)_3$ neben hydratischem Mangandioxyd gebildet wird. In einer 0,2 norm. $MnSO_4$-Lösung, die an Schwefelsäure 8 norm. war, entstand als Endprodukt der Elektrolyse nur $Mn_2(SO_4)_3$; dieselbe Lösung gab aber unter sonst gleichen Bedingungen, wenn sie an Flußsäure 4 norm. war, auch eine reichliche Bildung von Übermangansäure.

Dagegen erbringt eine Untersuchung von Chilesotti[388]), deren spezieller Zweck es war, den Gang der elektrolytischen Oxydation des Manganosulfats in konzentrierter Schwefelsäurelösung zu studieren, manche Stütze für die Ansichten von Elbs und Frei. Bei der Elektrolyse einer 5 proz. $MnSO_4$-Lösung in H_2SO_4 von 45^0 Bé bildet sich bei 60^0 zuerst $Mn_2(SO_4)_3$, das sich beim Erkalten der Lösung als $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ abscheidet. Bei Fortsetzung der Elektrolyse bei derselben Temperatur bis zur reinen Sauerstoffentwicklung wird ein großer Teil des Manganisalzes in $Mn(SO_4)_2$ übergeführt; es verbleiben jedoch etwa 15 Proz. des Manganisalzes unoxydiert. Bei Verwendung von blankem Platin, platiniertem Platin oder Bleisuperoxyd als Anode mit einer Stromdichte von 4 Amp./dm^2 beobachtet man schon im Anfange Sauerstoffentwickelung. Bei 75^0, 45^0 und 25^0 sind die Oxydationsprodukte die nämlichen, die Stromausbeuten aber kleiner als bei 60^0. CrO_3-Zusatz erhöht die Ausbeute; 0,03 Proz. CrO_3 genügt, um während $^5/_6$ der Elektrolyse eine Stromausbeute von 90 Proz. zu vermitteln.

Die Abhängigkeit der anodischen Potentiale von der Stromdichte lehrt, daß die Depolarisationswirkung des Manganosulfats in 16,5 norm. H_2SO_4, bei sonst gleichen Bedingungen, sowohl von der Temperatur als von dem Anodenmaterial abhängt. Bei 23^0 ist sie für eine PbO_2-Anode am größten, für eine platinierte Platinanode am kleinsten und eine mittlere für eine blanke Platinanode. Bei 60^0 dagegen wirkt platiniertes Platin etwas besser als PbO_2, blankes Platin weniger gut. Mit der Temperatur aber nimmt die Depolarisationswirkung stark zu. Diese Tatsache und der Umstand, daß sie auch von dem Anodenmaterial und von einem CrO_3-Zusatz abhängt, läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß die Oxydation des Manganoions nicht in einer einfachen Addition von elektrischen Ladungen besteht,


$$Mn^{\cdot\cdot} + \oplus \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot}$$

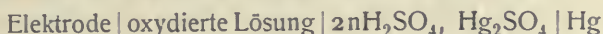
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + \oplus \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot},$$

sondern in einer Wirkung des entladenen Sauerstoffs oder einer höheren Oxydationsstufe des Mangans (Übermangansäure) auf $Mn^{\cdot\cdot}$-Ion. PbO_2 und CrO_3 wirken wahrscheinlich durch Zwischenreaktionen; die Oxydation an einer PbO_2-Anode findet bei einem negativeren Potential als an einer blanken oder platinierten Platinanode statt. Die Verfolgung der Änderung des anodischen Potentials mit dem Oxydationsgrad der Lösung hat ferner gezeigt, daß die Oxydation von $Mn^{\cdot\cdot}$ zu $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ und von $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ in $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ nicht stufenweise, sondern gleichzeitig erfolgt. Die Kurve ist stetig und zeigt keinen Knick. Bei 63^0 und in 16,5 norm. H_2SO_4 sind die elektrolytischen Potentiale der Reaktionen



$$Mn^{\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus \text{ und } Mn^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + \ominus$$

${}_0\varepsilon_h = + 1{,}56$ und ${}_0\varepsilon_h = + 1{,}68$ Volt, d. h. nicht sehr viel voneinander verschieden. Diese Werte, welche aus Messungen an der Kette



$$\text{Elektrode} \mid \text{oxydierte Lösung} \mid 2\,nH_2SO_4,\ Hg_2SO_4 \mid Hg$$

unter Benützung des Wertes $+ 0{,}676$ Volt für die Mercurosulfatelektrode abgeleitet worden sind, enthalten noch den nicht zu vernachlässigenden Wert der Potentialdifferenz zwischen der oxydierten Lösung und der Mercurosulfatelektrode. Da sie aber vergleichbar sind, so kann man schließen, daß in einer Lösung, welche $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion in mäßiger Konzentration enthält, auch eine gewisse Menge von $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen vorhanden sein muß.

Aus der Bestimmung des Oxydationsgrades einer oxydierten Lösung kann man folglich nicht schließen, daß sie nur $Mn^{\cdot\cdot}$ neben $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ oder nur $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ neben $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ enthält, vielmehr treten die drei Oxydationsstufen im Gleichgewicht miteinander auf.

Katalytische Wirkung der Manganosalze bei Oxydationen. (Siehe auch S. 635.) Katalytische Wirkungen der Manganosalze wurden besonders bei der Oxydation von organischen Substanzen beobachtet, treten aber auch bei anorganischen Oxydationen auf. So scheiden z. B. nach Kassner[389]) neutrale, Fe^{II}-haltige Manganosalzlösungen beim Stehen an der Luft das ganze Eisen als basisches Fe^{III}-Salz ab. Die Neigung der Manganosalze, sich, besonders in alkalischer Lösung, zu oxydieren, erlaubt ihre Wirkung als Sauerstoffüberträger zu erklären.

Nach Lothar Meyer und Binnecker[389a]) wird die Oxydation von Schwefligsäurelösungen durch $MnSO_4$ und $MnCl_2$ beschleunigt, und zwar mehr als durch Fe-, Co-, Ni-, Zn-, Cd- und Mg-Salze. Ähnliches hatten schon früher Vernon Harcourt[389b]) für die Oxydation der Oxalsäure durch $KMnO_4$ und Keßler[389c]), Lenßen und Löwenthal[389d]) für die Oxydation des Stannochlorids mittels Luftsauerstoff gefunden. Nach Krutwig[389e]) verläuft die Oxydation der Weinsäure mittels $KMnO_4$ um so rascher, je mehr Mangansulfat anwesend ist.

Über den katalytischen Einfluß der Manganosalze auf die Oxydation von Oxalsäurelösungen durch Luft unter dem Einfluß des Lichtes liegt eine ausgedehnte Untersuchung von Jorissen und Reicher[389f]) vor, derzufolge die Oxydation der Oxalsäurelösung durch Manganosulfat, -acetat, -butyrat, -benzoat und -oxalat im diffusen Licht befördert wird. Manganosalze und Chromisalze wirken etwa gleich stark, Ferrosalze doppelt so stark als diese. Manganooxalat wird im Lichte weniger rasch zersetzt als freie Oxalsäure für sich allein, so daß die fördernde Wirkung der Manganosalze ihren Grund nicht in einer Bildung von MnC_2O_4 haben kann. Die Oxydationsgeschwindigkeit wächst mit der Menge des hinzugefügten Katalysators. Im Sonnenlicht ist die beschleunigende Wirkung der Manganosalze noch größer, doch scheint dann die Menge des Katalysators keinen großen Einfluß zu haben. Auch im Dunkeln wirkt $MnSO_4$ bei 50 bis 55° beschleunigend auf die Oxydation.

Was andere organische Oxydationen anbetrifft, so wurde schon erwähnt (S. 635), daß die Wirkung mancher Oxydasen den Mengen des anwesenden Mangans proportional ist. Bertrand[390]) hat beispielsweise die Laccase von Rhus vernicifera fraktioniert gefällt und gefunden, daß die manganreicheren Fraktionen eine stärkere oxydierende Wirkung als die manganärmeren ausüben. Er konnte ferner zeigen, daß die oxydierende Wirkung anderer Oxydasen durch

einen Zusatz von Manganosulfat erhöht werden kann. Wie Bertrand weiter feststellte[391]), werden bei Anwesenheit von sehr kleinen Mengen eines Manganosalzes auch ohne die Mitwirkung eines organischen Ferments die Lösungen von Hydrochinon, Pyrogallol, Paraamidophenol rasch oxydiert. In 24 Stunden verbraucht Hydrochinon unter der Mitwirkung der nachstehenden Manganosalze die daneben angegebene Anzahl Kubikzentimeter Sauerstoff zur Oxydation:

Manganonitrat . .	1,5 ccm	Manganoacetat . .	15,7 ccm
Manganosulfat . .	1,6 „	Manganosalicylat .	16,3 „
Manganochlorid . .	1,8 „	Manganolactat . .	17,6 „
Manganoformiat . .	7,4 „	Manganogluconat .	21,6 „
Manganobenzoat .	15,3 „	Manganosuccinat .	22,1 „

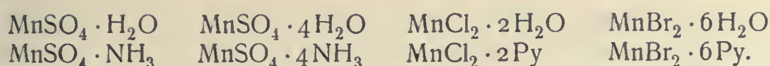
Zwischen diesen Zahlen und den Dissoziationskonstanten der zugehörigen Säuren besteht keine Proportionalität, so daß man nicht annehmen kann, wie Bertrand dies tat, daß die am stärksten hydrolysierten Salze die aktiveren sind.

Beim Erhitzen eines Gemenges aus gleichen Raumteilen einer gesättigten Oxalsäurelösung, 25proz. HCl und 25proz. HNO_3, tritt auch nach längerer Zeit keine Gasentwickelung ein. Nach Villiers[392]) ruft erst der Zusatz einiger Tropfen einer Manganosulfatlösung eine regelmäßige Entwicklung von CO_2 und N_2 hervor. Ersetzt man die verbrauchte Salpetersäure, so kann man die Oxalsäure vollständig verbrennen. Auch andere Verbindungen der Fettreihe, z. B. Zuckerarten, werden in gleicher Weise oxydiert. Mit aromatischen Verbindungen scheint die Reaktion anders zu verlaufen. Setzt man zu einem Gemisch von HNO_3, HCl und H_2O, das keine Wirkung auf Benzol oder Toluol hat, ein Manganosalz zu, so wirkt die Mischung auf die erwähnten Kohlenwasserstoffe chlorierend ein.

Trillat[393]) hat die sauerstoffübertragende Wirkung der Manganosalze zu messen gesucht, indem er als Beispiel die Absorption von Sauerstoff durch verdünnte Gallussäurelösung benutzte, die volumetrisch verfolgt wurde. Während neutrale Manganosalzlösungen fast wirkungslos waren, erhöhten sie die Absorptionsgeschwindigkeit beträchtlich bei Gegenwart geringer Mengen von freiem Alkali und zwar proportional dessen Konzentration. Bei konstantem Alkaligehalt wirkt die Steigerung des $Mn^{\cdot\cdot}$-Gehalts über eine gewisse Grenze hinaus hemmend, ebenso der Zusatz von Giftstoffen wie As_2O_3 (1:500000), $HgCl_2$, HCN, H_2S. Trillat stellt daher die Wirkung der $Mn^{\cdot\cdot}$-Salze der der organischen Fermente an die Seite. Albuminoide, z. B. Eieralbumin, erhöhen bis zu einer gewissen Grenze die katalytische Kraft des Mangans, doch ist der Katalysator dann besonders empfindlich gegen die oben erwähnten Gifte. Auch reine Gelatine wirkt aktivierend. Der beschleunigende Einfluß des Albumins wird von Trillat auf seine Fähigkeit, die Fällung des Mangans durch Alkali zu verhindern, zurückgeführt.

Auch feste, suspendierte Manganosalze scheinen die Oxydation gewisser Stoffe durch den Luftsauerstoff zu fördern. Es sei hier nur an die Wirkung des Manganoborats auf die Oxydation der trocknenden Öle erinnert[394, 395]).

Komplexbildung des Manganoions. Die meisten Manganosalze bilden mit Wasser Hydrate, die den entsprechenden Salzen analoger Kationen ähneln, so daß man mit H. C. Jones[396]) auch in wässeriger Lösung hydratisierte $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen vermuten kann. $Mn^{\cdot\cdot}$-Ion bildet auch mit NH_3, Pyridin und ähnlichen Basen komplexe Kationen; die entsprechenden festen Salze haben oft den festen Salzhydraten analoge Zusammensetzung, z. B.



$MnSO_4 \cdot H_2O$	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	$MnCl_2 \cdot 2H_2O$	$MnBr_2 \cdot 6H_2O$
$MnSO_4 \cdot NH_3$	$MnSO_4 \cdot 4NH_3$	$MnCl_2 \cdot 2Py$	$MnBr_2 \cdot 6Py$.

Nach Beobachtungen von Moore und Miller[398]) scheint das Manganopyridinion beständiger zu sein als das Manganoammoniakion[397]). In der Tat fällt Pyridin aus einer neutralen Lösung eines Manganosalzes kein Mangan aus, erst beim Erwärmen wird die Lösung langsam oxydiert und das Mangan gefällt. Die Geschwindigkeit der Oxydation ist aber nur ein Drittel so groß, als wenn unter den gleichen Bedingungen eine Manganosalzlösung mit NH_4Cl und NH_3 behandelt wird. Eine vor dem Zusatz von wenig überschüssigem Pyridin mit etwas HCl angesäuerte Manganosalzlösung kann 10 Minuten lang erhitzt werden, ohne daß Oxydation erfolgt.

Mit schwach elektroaffinen Anionen bildet das Manganoion wie andere analoge zweiwertige Kationen komplexe Anionen. Bei den meisten zweiwertigen Metallen wächst die Beständigkeit des komplexen Metallanions in der Reihe Cl′, Br′, SCN′, J′, CN′; beim Mangan dagegen trifft dies, ähnlich wie beim Kobalt, nicht zu. Manganocyankalium ist unbeständig, während MnJ_2 keine Doppelsalze mit den Jodiden der Alkalien und der alkalischen Erden bildet. Bei den höheren Oxydationsstufen des Mn und des Co besitzt jedoch wieder das Cyanion die größere Neigung zur Komplexbildung.

Analytischer Nachweis des Manganoions. Zum Nachweis der Mn¨-Ionen dienen besonders die folgenden Reaktionen.

1. Alkalihydroxyde bilden weißes $Mn(OH)_2$, welches an der Luft sich verändert. Ammoniak fällt das Mangan nicht vollständig, die Fällung kann durch Ammoniumsalze verhindert werden (Komplexbildung).

2. Alkali- oder Ammoniumcarbonat bildet einen weißen Niederschlag von Manganocarbonat.

3. Schwefelammonium fällt rosafarbenes Manganosulfid, das sich in verdünnten Säuren auflöst.

4. Alkaliphosphate liefern bei Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsalzen $(NH_4)MnPO_4$, welches sich in seidenglänzenden Schuppen ausscheidet.

5. Kaliumferrocyanid bildet rosa gefärbtes Manganoferrocyanid.

6. Überschüssiges Kaliumoxalat veranlaßt keine Fällung; beim Ansäuern mit Essigsäure scheidet sich Manganooxalat aus.

7. Durch Cyankalium entsteht zuerst ein bräunlicher Niederschlag, welcher sich in einem kleinen Überschuß des Fällungsmittels mit brauner Farbe auflöst; beim Stehen oder Kochen scheidet sich grünes $KMnCy_3$ ab, das sich in überschüssigem Cyankalium mit gelber Farbe auflöst und beim Verdünnen mit Wasser sich wieder abscheidet. Beim Erhitzen der verdünnten Lösung tritt vollständige Zersetzung in KCN, HCN und $Mn(OH)_2$ ein.

8. Verhalten gegen Oxydationsmittel wie PbO_2, $KMnO_4$ usw. s. S. 688.

9. Beim Eindampfen mit Phosphorsäure und etwas Nitrat zur Trockne bildet sich bei Anwesenheit von Mangan violettes Manganiphosphat.

10. Nach de Koninck[399]) gibt die Lösung eines Manganosalzes in rauchender Salzsäure auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure oder Nitratlösung und darauf folgendes Erwärmen eine dunkelgrünschwarze Färbung (wahrscheinlich durch $MnCl_3$ und $MnCl_4$ bedingt), die beim Verdünnen oder längeren Erhitzen verschwindet. Bei Gegenwart von Chlorat tritt die Färbung schon in der Kälte auf.

Manganofluorid, MnF_2, kann auf verschiedenen Wegen erhalten werden[60, 400, 401, 402]).

1. Durch Auflösen von metallischem Mangan oder von Manganocarbonat in wässeriger Flußsäure. Wird jede Erwärmung vermieden, so erfolgt die Auflösung rasch, und die Lösung bleibt klar. Beim Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man Kristalle eines Hydrates; erhitzt man dagegen auf Siedetemperatur, so fällt MnF_2 als weißes oder blaßamethystrotes, mehr oder weniger deutlich kristallinisches Pulver aus.

2. Bei Einwirkung von gasförmigem Fluorwasserstoff auf fast bis zur Rotglut erhitztes Metall. Ist die Temperatur höher, so erhält man eine hellrosafarbene Schmelze.

3. Beim Erhitzen von Manganofluosilicat auf 1000° in einem Fluorwasserstoffstrom.

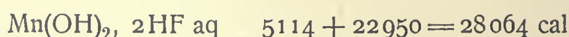
4. Aus einer Schmelze von $MnCl_2$ in NaF und NaCl erhielt Röder[401]) beim Behandeln mit kaltem Wasser sehr kleine rötliche Nadeln von MnF_2.

5. Nach Defacqz[403]) kann man aus den Schmelzen von Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Mangans mit Fluoriden der alkalischen Erden unter gewissen Umständen Fluormangan erhalten. Unter anderen Konzentrationsverhältnissen kann natürlich auch die umgekehrte Reaktion vor sich gehen. Gemischte Fluormanganverbindungen scheinen sich dabei nicht zu bilden.

Aus der langsam erkalteten Schmelze von MnF_2 in wasserfreiem $MnCl_2$ läßt sich durch Ausziehen mit kaltem Wasser und verdünnter Essigsäure gut kristallisiertes MnF_2 erhalten.

Manganofluorid bildet licht rosafarbene, quadratische Prismen, isomorph mit dem Sellait[404]), von der Dichte 3,98 und dem Schmelzpunkt 856°. Es ist in Wasser nahezu unlöslich, etwas löslich in verdünnter, nicht merklich in konzentrierter Flußsäure. Von konzentrierter HCl und HNO_3 wird es schon in der Kälte aufgelöst, verdünntere Säuren wirken langsamer.

Petersen[405]) hat die Neutralisationswärme von $Mn(OH)_2$ mit Flußsäure bestimmt. Er fand die Wärmetönung bei der Umsetzung zwischen 2AgF aq und $MnCl_2$ aq zu 31732 cal; subtrahiert man von dieser Zahl die Differenz zwischen den Neutralisationswärmen von Silberoxyd mit Chlor- und Fluorwasserstoffsäure, d. i. 26618 cal, so erhält man 5114 cal als Differenz der Neutralisationswärmen von $Mn(OH)_2$ mit Fluor- und Chlorwasserstoffsäure. Vermittelst der Neutralisationswärme von $Mn(OH_2) + 2HCl$ aq, findet man so schließlich für:



$$Mn(OH)_2,\ 2HF\ aq \qquad 5114 + 22950 = 28064\ cal$$

oder rund 28100 cal.

Aus dieser Zahl und den von Thomsen angegebenen Werten für die Bildungswärme der Base, der gelösten Flußsäure und des Wassers kann man die Bildungswärme (Mn, 2F, H_2O) zu 156800 cal berechnen. Berthelot gelangt bei der Umrechnung der Werte von Petersen zu der Zahl 155500 cal.

Manganofluorid wird bei 500° von Wasserstoff sehr langsam reduziert, bei 1000° erfolgt die Reduktion zu Metall sehr rasch. Fluor bildet mit MnF_2 schon in der Kälte MnF_3; Chlor reagiert erst bei Rotglut unter Bildung von $MnCl_2$. Sauerstoff fängt bei 400° zu wirken an, bei 1000° bildet sich Mn_3O_4. Schwefel bildet bei derselben Temperatur grünes Sulfid. Kohlenstoff ist bei 1200° ohne Wirkung. Silicium und Bor liefern gut kristallisiertes Silicid oder Borid.

Beim Kochen mit Wasser wird Manganofluorid unter Bildung eines Oxyfluorids hydrolysiert; bei 1200 bis 1300° ist die Zersetzung in MnO und HF vollständig. Auch Schwefelwasserstoff wirkt zersetzend ein.

Manganofluorid ist in flüssigem Ammoniak nicht löslich[406]); mit gasförmigen bildet es die kristallinische, leicht zersetzliche Verbindung $3\,MnF_2 \cdot 2\,NH_3$, bei 1200° dagegen Mangannitrid.

Manganofluosilikat[407 bis 409]), $MnSiF_6 \cdot 6\,H_2O$. Hexagonal-rhomboedrisch, dem Magnesiumsalz vollkommen ähnlich. Siehe Band III, 2, S. 310. Dichte der bei 17,5° gesättigten Lösung 1,44825.

Manganofluotitanat[400, 408]), $MnTiF_6 \cdot 6\,H_2O$. Hexagonal-rhomboedrisch, isomorph mit dem entsprechenden Fluosilikat. Siehe Band III, 2, S. 429.

Manganofluostannat[410]), $MnSnF_6 \cdot 6\,H_2O$. Hexagonal-rhomboedrisch. Siehe Band III, 2, S. 578.

Manganofluozirkonate[408]). $MnZrF_6 \cdot 5\,H_2O$, kleine monokline Prismen. $Mn_2ZrF_8 \cdot 6\,H_2O$, monoklin prismatisch, zersetzt sich durch siedendes Wasser.

Eine Verbindung von KF und MnF_2 soll sich, nach Gay-Lussac und Thénard sowie nach Berzelius, beim Fällen einer $MnSO_4$-Lösung mit KF als weißer, nicht in Wasser, wohl aber in Säuren leicht löslicher Niederschlag bilden; doch hat Saunders[411]) die Verbindung nicht erhalten können.

Berzelius erwähnt auch eine Verbindung von MnF_2 mit NaF, sie soll ebenfalls in Wasser nahezu unlöslich sein.

Manganochlorid, $MnCl_2$. Wasserfreies Salz. Es wurde von Scacchi nach der Vesuveruption von 1851 in einer Salzkruste gefunden. Das Mineral, welches später Scacchit genannt wurde, tritt in kubischen Kristallen auf und ist mit $CaCl_2$ isomorph[412 bis 418]). Es kann sich auf verschiedensten Wegen bilden; zur Darstellung eignen sich die folgenden Verfahren:

1. Einwirkung von trockenem Chlorgas oder besser von trockenem HCl-Gas auf metallisches Mangan (Davy[419])).

2. Einwirkung von trockenem HCl-Gas auf Manganoxyde oder Manganocarbonat; man arbeitet zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei schwacher Glühhitze (Arfvedson[420])).

3. Erhitzen des wasserhaltigen Chlorids im HCl-Strom[421, 422]).

Beim Glühen von MnO mit Kohle im Chlorstrom ist das Chlorid nicht kohlefrei zu erhalten[423, 424]).

$MnCl_2$ bildet rosenrote, blättrige, äußerst zerfließliche Kristalle; nach dem Trocknen bei 160° sind sie weiß[397]). Dichte d_4^{25} 2,977[425]). Es schmilzt bei 650° unzersetzt; höher erhitzt, verflüchtigt es sich erst bei sehr hoher Temperatur, dagegen im HCl-Strom schon bei Rotglut[426]).

Die Dampfdichte ist normal. Schott[427]) fand mittelst eines V. Meyerschen Dampfdichteapparates aus Platin, der in einem Windofen mit Kohle erhitzt wurde und mit Stickstoff gefüllt war, die Dampfdichte 132,3 (bezogen auf Wasserstoff = 2), also wenig mehr als $MnCl_2$ erfordert.

Oberflächenspannung. Setzt man das Gewicht eines H_2O-Tropfens bei 0° = 100, so ist das eines Tropfens Manganochlorid bei seiner Schmelztemperatur 103[432]).

Bildungswärme: $Mn + 2\,Cl = MnCl_2 + 112\,000$ cal nach Thomsen oder 112 600 nach Berthelot.

Chemisches Verhalten. $MnCl_2$ wird von Wasserstoff auch bei höherer

Temperatur nicht reduziert[420, 436]). Fluor wirkt hauptsächlich unter Bildung von MnF_3 ein (Moissan). Bei höherer Temperatur wird $MnCl_2$ von Sauerstoff in Mn_2O_3 übergeführt[437]). In analoger Weise wirkt Wasserdampf[319, 438]).

Leitet man Chlorwasserstoffgas und Luft über eine auf 100 bis 150° erhitzte und mit $MnCl_2$ getränkte poröse Masse, so erhält man Chlor[439]). Beim Erhitzen mit Schwefel geht es teilweise in MnS über; mit PH_3 liefert es Manganphosphid. Von Magnesium[440]) und Zink[198]) wird $MnCl_2$ reduziert. Beim Erhitzen mit KNO_3 bei 280° bildet sich die Verbindung $Mn_2O_3 \cdot MnCl_2$[442]); mit $NaNO_3$ bei 230° liefert es einen Rückstand, der mit Salzsäure Chlor entwickelt[443]).

$MnCl_2$ soll auf die Chlorierung von CS_2 bei der Darstellung von CCl_4 aktivierend wirken[444]).

Nichtwässerige Lösungen. Aus der Gefrierpunktserniedrigung in Urethanlösung folgt, daß das Chlorid sich monomolekular auflöst (Castoro[428])). In Acetamidlösung ist es dagegen weitgehend dissoziiert. Bruni und Manuelli fanden[429]):

g $MnCl_2$ in 100 g Acetamid	Erniedrigung	Scheinb. Mol.-Gew. (k = 36,3)	i
1,124	0,80°	51,0	2,46
2,369	1,69	50,9	2,47
3,453	2,29	54,7	2,29

Nach Rügheimer und Rudolfi[430, 431]) zeigt das Chlorid auch in siedendem Wismutchlorid (447°) das der einfachen Formel entsprechende Molargewicht.

Das wasserfreie Manganochlorid ist in absolutem Alkohol löslich; beim Eindampfen der Lösung erhält man rosenrote Kristalle von der Zusammensetzung $MnCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$. Sie verwittern an der Luft, verlieren bei 150 bis 200° ihren ganzen Alkoholgehalt. Dichte 1,5 bei 10°. Bildungswärme aus dem wasserfreien Salz und Alkohol 2360 cal[434]).

Für die Leitfähigkeit von $MnCl_2$-Lösungen in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton bei Temperaturen von 0 bis 45° liegen Messungen von Rimbach und Weitzel[468a]) vor. Bei gegebenem Verdünnungsgrad v (l/Äqu.) lassen sich die Äquivalentleitfähigkeiten Λ als quadratische Temperaturfunktionen darstellen:

$$\Lambda_t = \Lambda_{7,5^0}\,[1 + c\,(t - 7,5) + c'(t - 7,5)^2].$$

Die Messungen der Verfasser ergaben nachstehende Werte (siehe S. 697). Die Temperaturformeln gelten von 0 bis 45°. An den empirischen Werten haben die Verfasser eine Korrektur für die Volumänderung der Lösungen gegenüber dem Volumen bei 15° angebracht; Λ_t bedeutet also die Leitfähigkeit einer Lösung, die bei 15° den Verdünnungsgrad v besitzt und ohne Volumänderung auf die Temperatur t' gebracht zu denken ist.

$MnCl_2$ ist in Äther unlöslich.

Die Löslichkeit in Salzsäure ist kleiner als in Wasser und nimmt mit der Konzentration der Säure ab; sie ist aber auch in konzentrierter Salzsäure nicht unbedeutend (Ditte[435])).

$MnCl_2$ bewirkt, in flüssigem HCl, HBr, HJ, H_2S gelöst, keine Vermehrung der elektrischen Leitfähigkeit (Steele, Mac Intosh, Archibald[433])).

Äquivalentleitfähigkeit von $MnCl_2$-Lösungen

v	$\Lambda_{7,5^0}$	$c \cdot 10^2$	$c' \cdot 10^5$
In Methylalkohol:			
2,451	12,33	+ 1,23	— 3,5
4,907	16,06	1,20	— 2,98
9,832	19,67	1,19	— 1,67
19,71	23,34	1,18	— 1,89
35,70	26,67	1,16	+ 0,52
71,45	30,76	1,12	+ 0,02
143,2	35,28	1,05	+ 1,01
287,1	40,87	1,0	+ 2,66
576,1	47,23	1,05	— 2,25
In Äthylalkohol:			
4,658	2,389	+ 1,24	— 8,5
9,324	3,263	1,27	— 11,2
37,30	5,301	1,47	— 13,5
55,88	6,085	1,45	— 10
223,5	8,948	1,51	— 4,1
In Aceton:			
76,91	9,521	+ 0,663	— 4,79
153,8	10,68	0,548	— 10,3
307,6	11,61	0,508	— 9,36
615,3	12,24	0,451	— 8,48
1231	12,76	0,404	— 7,75

Manganochlorid in schmelzflüssiger Mischung mit anderen zweiwertigen Metallchloriden. $MnCl_2 + BaCl_2$ [444a]). Die Erstarrungskurve dieses binären Systemes fällt vom Erstarrungspunkt des Chlorbariums (950°) bis 540°, entsprechend 52 Mol-Proz. $MnCl_2$, wo sie einen deutlichen Knick zeigt, fällt dann weiter bis zum eutektischen Punkt (503° und 63 Mol-Proz. $MnCl_2$) und steigt von da bis zum Schmelzpunkt des Manganochlorids (650°). Die Abkühlungskurven der Mischungen mit 10 bis 52 Mol-Proz. $MnCl_2$ zeigten einen nicht genau definierten Haltepunkt bei etwa 533 bis 554°. Danach ist es wahrscheinlich, daß $BaCl_2$ und $MnCl_2$ eine nicht unzersetzt schmelzende Verbindung geben, die 30 bis 40 Mol-Proz. $MnCl_2$ enthält.

$MnCl_2 + SrCl_2$ [444b]). Die beiden Komponenten sind nur in flüssigem Zustand mischbar und geben keine Verbindung. Die eutektische Mischung enthält 45 Mol-Proz. $MnCl_2$ und erstarrt bei 499°.

$MnCl_2 + CaCl_2$ [444c]). Aus den schmelzflüssigen Mischungen scheidet sich eine vollständige Reihe von Mischkristallen aus, deren Erstarrungstemperaturen ein Minimum bei 62 Mol-Proz. $MnCl_2$ und etwa 583° zeigen. Es bestehen Andeutungen dafür, daß die Mischkristalle, besonders die mit 55 bis 65 Mol-Proz. $MnCl_2$, sich beim Abkühlen entmischen.

$MnCl_2 + CdCl_2$ [441]). Die Komponenten geben eine vollständige Reihe von Mischkristallen, deren Kristallisationstemperaturen sämtlich zwischen den Erstarrungspunkten der Komponenten liegen.

$MnCl_2 + SnCl_2$ [441]) liefern weder Mischkristalle noch Verbindungen. Die eutektische Mischung enthält 95 Mol-Proz. $SnCl_2$ und erstarrt bei 233°.

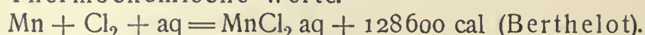
$MnCl_2 + PbCl_2$ [441]) verhält sich wie das vorige System. Das Eutektikum enthält 70 Mol-Proz. $PbCl_2$ und erstarrt bei 408°.

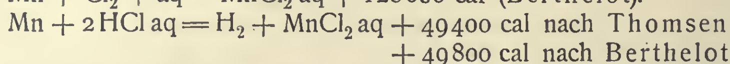
$MnCl_2 + ZnCl_2$ [441a]). Die Kurve der primären Kristallabscheidung fällt vom Schmelzpunkt des $MnCl_2$ bis zu dem des $ZnCl_2$. Die eutektische Tem-

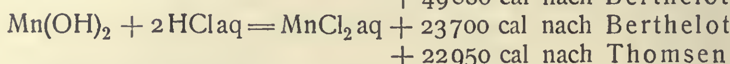
peratur fällt mit der Erstarrungstemperatur des $ZnCl_2$ zusammen. Nur bei ganz hohen $MnCl_2$-Konzentrationen treten möglicherweise feste Lösungen auf.

Wässerige Lösung. Lösungen von $MnCl_2$ in Wasser können auf den verschiedensten Wegen erhalten werden. Sie bilden sich beim Lösen des Metalls, des Carbonats, der Oxyde und Oxydhydrate in Salzsäure. Die höheren Oxyde liefern dabei Chlor. Man erhitzt eine innige, sehr fein gemahlene Mischung von 2 Teilen Braunstein und 1 Teil Chlorammonium, zuerst sehr langsam, zuletzt bis zum schwachen Glühen. Das gebildete Manganochlorid wird durch Wasser ausgezogen. Wenn die Ausgangsstoffe nicht chemisch rein sind, muß die erhaltene Lösung gereinigt werden[294, 445 bis 450].

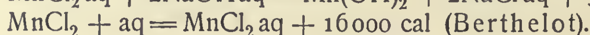
Thermochemische Werte.


$Mn + Cl_2 + aq = MnCl_2\,aq + 128600$ cal (Berthelot).


$Mn + 2\,HCl\,aq = H_2 + MnCl_2\,aq + 49400$ cal nach Thomsen
$+ 49800$ cal nach Berthelot


$Mn(OH)_2 + 2\,HCl\,aq = MnCl_2\,aq + 23700$ cal nach Berthelot
$+ 22950$ cal nach Thomsen


$MnCl_2\,aq + 2NaOH\,aq = Mn(OH)_2 + 2NaCl\,aq + 3700$ cal (Berthelot).


$MnCl_2 + aq = MnCl_2\,aq + 16000$ cal (Berthelot).

Dichte wässeriger Lösungen. Gerlach[451]), Long[452]), W. Biltz[453]).

%	5	10	15	20	25	28	30	35	40	45
Gerlach . d_{15}^{15}	1,045	1,091	1,138	1,189	1,245	—	1,306	1,372	1,443	1,514
Long . . . . d_4^{15}	1,0456	1,0895	1,1378	1,1900	1,2472	1,2828	—	—	—	—

Aus den Zahlen von Gerlach hat Traube[754]) die molaren Lösungsvolumina berechnet:

%	5	10	20	30	40
Mol. Lös.-Vol.	17,4	20,9	25,8	28,4	29,1

Dichte der gesättigten Lösungen und Löslichkeit.
(Dawson und Williams[454])).

t	Tl. $MnCl_2$ auf 100 Tl. H_2O	Mole $MnCl_2$ auf 100 Mole H_2O	Dichte
25°	77,18	11,05	1,4991
30°	80,71	11,55	1,5049
40°	88,59	12,69	1,5348
50°	98,15	14,05	1,5744
57,65°	105,4	15,10	1,6097
60°	108,6	15,55	1,6108
70°	110,6	15,84	1,6134
80°	112,7	16,14	—

Vgl. auch Jones u. a.[455, 456]).

	1 n	0,5 n	0,25 n	0,125 n
Dichte d_{25}^{25}:	1,0513	1,0259	1,0125	1,0063
Zähigkeit bei 25° [$H_2O = 1$]:	1,2089	1,0982	1,0481	1,0230

J. Wagner[304]), (vgl. auch[461])).

Spezifische Wärme:
50 %ige Lösung zwischen 0 und 98° 0,608 Blümcke[457]).
30 „ „ „ 0 und 98° 0,733 „

12,3 %ige Lösung ($MnCl_2$ + 50 H_2O) zwischen 19 und 52° 0,8510 Marignac[458]).
6,5 „ „ („ +100 „) „ „ 0,9154
3,4 „ „ („ +206 „) „ „ 0,9526

Gefrierpunktserniedrigung wässeriger $MnCl_2$-Lösungen.

1. Bestimmungen von W. Biltz[453]).

g $MnCl_2$ in 100 g H_2O	Gefriertemperatur	Mole in 1000 g H_2O	Mol. Erniedrigung
0,4809	−0,187°	0,0382	4,9°
1,794	−0,693	0,1425	4,86
3,879	−1,545	0,3081	5,01
6,201	−2,581	0,4925	5,24
8,015	−3,461	0,6367	5,44

2. Bestimmungen von Jones und Mitarbeitern[455, 456]).

Mole Salz in 1 Liter	Erniedrigung	Mol. Erniedrigung
0,053	0,255°	4,81
0,106	0,508°	4,79
0,133	0,639°	4,80
0,266	1,259°	4,73
0,400	2,004°	5,01
0,532	2,790°	5,24
0,796	4,247°	5,34
0,902	4,825°	5,36
1,061	5,965°	5,62
1,50	11,100°	6,66
2,00	16,500°	8,25
2,50	24,000°	9,60
3,00	31,000°	10,33
3,50	40,000°	11,43
4,00	48,500°	12,13

Siedepunktserhöhung wässeriger $MnCl_2$-Lösungen (Salvadori[459])).

g $MnCl_2$ in 100 g H_2O	Siedepunktserhöhung	Mole in 1000 g H_2O	Mol. Erhöhung
1,31	0,12°	0,104	1,1
3,69	0,39	0,293	1,3
12,89	1,43	1,024	1,4

Tension von $MnCl_2$-Lösungen und Tensionsverminderung des Wassers durch gelöstes $MnCl_2$ bei 100° (Tammann[460])).

g $MnCl_2$ in 100 g H_2O	Tension der Lösung	Tensionsverminderung
8,83	738,1 mm Hg	21,9 mm Hg
15,85	716,0	44,0
29,03	670,2	89,8
44,45	612,1	147,9
51,62	588,5	171,5
66,03	541,0	219,0

Nach Walson[462]) beträgt die Steighöhe einer äqu.-normalen $MnCl_2$-Lösung bei 15° in einem Rohr von 0,5 mm Durchmesser 58,5 mm. Nach Goldstein[463]) ist die Steighöhe einer 17,776 proz. Lösung bei 15,5° 143,4, wenn die des Wassers 154,5 ist.

Über die Diffusion einer $MnCl_2$-Lösung in Wasser siehe Graham[464, 465]).

Nach Etard wird die rosafarbene Lösung von $MnCl_2$ bei 240° gelblich und fast farblos.

Jones und Getman[455]) haben die Brechungsexponenten für die D-Linie von $MnCl_2$-Lösungen, die m Mole Salz im Liter enthielten, bestimmt:

m	n	m	n
0,053	1,32656	0,533	1,33768
0,106	1,32766	0,796	1,34363
0,133	1,32829	0,902	1,34588.
0,266	1,33150		

Für die elektrische Leitfähigkeit wässeriger $MnCl_2$-Lösungen liegen viele Messungen vor, doch bestehen zwischen den verschiedenen Beobachtungen Abweichungen, die die Versuchsfehler überschreiten.

Long[452]) fand bei 18° (in reziproken Ohm)

P %	g-Äq./Liter	$\varkappa_{18^0} \cdot 10^4$	Λ	$\frac{1}{\varkappa_{18^0}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22}$
5	0,831	526	63,3	0,0210
10	1,731	844	48,8	0,0206
15	2,712	1055	38,9	0,0202
20	3,784	1134	30,0	0,0206
25	4,954	1090	22,0	0,0203
28	5,707	1016	17,8	0,0208.

Bei 25° fand Ley[466]) für die äquivalente Leitfähigkeit die folgenden Zahlen (in reziproken Ohm)

v	32	64	128	256	512	1024 l/Äqu.
Λ	100,4	104,4	108,8	111,6	115,2	118,9.

Mehrere Reihen von Leitfähigkeitsbestimmungen zwischen 0° und 35° sind von H. C. Jones und seinen Mitarbeitern[455, 456, 467, 468]) ausgeführt worden. Sie zeigen indessen untereinander wie auch im Vergleich mit den angeführten Messungen nicht unerhebliche Abweichungen.

Die Berechnung des Dissoziationsgrades aus der Leitfähigkeit hat bei $MnCl_2$ wie bei allen ternären Elektrolyten nur rechnerische Bedeutung, solange nicht noch andere Kriterien für die Ermittlung des Grades der einzelnen Dissoziationsstufen:



$$MnCl_2 \rightarrow MnCl^{\cdot} + Cl'$$

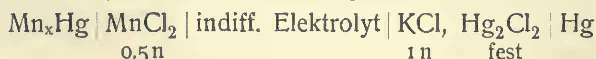


$$MnCl^{\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + Cl'$$

herangezogen werden können.

Die Überführungszahl des Kations für eine Lösung, die 0,05 g-Äq. $MnCl_2$ im Liter enthält, ist bei 18° nach Bein[469]) 0,387.

B. Neumann[127]) hat bei Zimmertemperatur für die Kette:



$$Mn_xHg \mid \underset{0{,}5\,n}{MnCl_2} \mid \text{indiff. Elektrolyt} \mid \underset{1\,n}{KCl}, \ \underset{\text{fest}}{Hg_2Cl_2} \mid Hg$$

die EMK von —1,384 Volt gefunden (vgl. oben S. 631).

Magnetismus von $MnCl_2$-Lösungen. Quincke, Du Bois, G. Jäger und St. Meyer und andere haben sich mit der Messung der magnetischen Suszeptibilität von Manganochloridlösungen verschiedener Konzentration beschäftigt. Quincke[470]) erhielt die folgenden Werte für die Suszeptibilität $\varkappa$ verschiedener Lösungen, wobei die Korrektur für den Diamagnetismus des Lösungsmittels bereits angebracht ist (außer bei der Lösung in Methylalkohol):

Lösungsmittel	Spez. Gewicht s	$\varkappa \cdot 10^6$	$\frac{\varkappa}{s-1} \cdot 10^6$
Wasser	1,0357	5,86	164
"	1,1209	19,5	161
"	1,1739	28,3	163
"	1,2992	49,8	166
"	1,3339	56,1	165
"	1,3695	58,3	158
Äthylalkohol	1,0258	30,2	—
"	1,0304	30,6	—
Methylalkohol	1,0806	(34,8)	—

Die Zahlen der letzten Spalte zeigen, daß für die wässerigen Lösungen der Magnetismus annähernd dem Überschuß des spezifischen Gewichts über 1 proportional ist.

Für eine Lösung vom spezifischen Gewicht 1,045 (etwa 5 proz.) ist $\varkappa \cdot 10^6 = 6{,}82$ (Du Bois[471])), für eine Lösung von 3,55 Mol/l (etwa 33 proz.) = 52,4 (Jäger und Meyer[312])).

Da das Wasser an sich diamagnetisch ist, so konnte Du Bois eine unmagnetische Lösung herstellen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Spez. Gewicht	$\varkappa \cdot 10^6$
0,9992	— 0,837
1,0010	— 0,418
1,0028	— 0,127
1,0040	0,000
1,0054	+ 0,182
1,0087	+ 0,578
1,0445	+ 6,819

Eine $MnCl_2$-Lösung von spezifischem Gewicht 1,1597 zeigt nach Du Bois Unabhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke.

Für die molekulare elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene durch $MnCl_2$ in wässeriger Lösung erhielt H. Jahn[472]) im Mittel aus mehreren etwas abweichenden Befunden den Wert 9,04, bezogen auf die des Wassers gleich 1. Wachsmuth[473]) fand für eine Lösung, die 13,552 g wasserfreies $MnCl_2$ in 100 ccm enthielt (spezifisches Gewicht 1,1107), eine magnetische Drehung von 1,11657 (reduziert auf die des Wassers gleich 1), aus der sich die spezifische Drehung des gelösten $MnCl_2$ zu 1,0434, seine molare Drehung zu 7,30 berechnet. Der Grund für die Differenz zwischen den Ergebnissen der beiden Forscher ist nicht ersichtlich.

Absorption von NO. Nach Hüfner[474]) absorbiert eine $MnCl_2$-Lösung Stickstoffoxyd, und zwar sollte die aufgenommene Gasmenge aus zwei Teilen bestehen: 1. aus einem an $MnCl_2$ chemisch locker gebundenen, 2. aus einem

einfach vom Wasser absorbierten, der dem Henryschen Gesetz folgt. Hüfner berechnet unter dieser Annahme aus seinen Versuchen einen Absorptionskoeffizienten des NO, der größer ist, als der sonst in Wasser beobachtete.

Usher[475]) bestreitet indessen die Richtigkeit der Beobachtungen von Hüfner; nach ihm soll sich $MnCl_2$ wie ein vollständig indifferentes Salz verhalten und die Löslichkeit von NO in Wasser vermindern, d. h. einfach wie andere Salze aussalzend wirken. Die Reinheit, und infolgedessen auch die Löslichkeit von NO in Wasser, hängt sehr von der Bereitungsweise des Gases und von dessen Reinigung ab, so daß man für den Absorptionskoeffizienten kaum konstante Werte erhalten kann.

Hydrolyse. Nach H. W. Fischer[476]) erfolgt beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von $MnCl_2$ im Bombenrohr bei 200° hydrolytische Spaltung unter Abscheidung eines dunkelbraunen Niederschlags.

Katalytische Einflüsse. Die Anwesenheit von $MnCl_2$ in Lösung kann auf einige Reaktionen einen Einfluß ausüben. So fand z. B. M. Berthelot[477]), daß die Chlorentwicklung aus konzentrierter Salzsäure durch Sauerstoff im Licht bei Anwesenheit von $MnCl_2$ schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden kann.

Nach Spohr[478]) wird die Geschwindigkeit der Zuckerinversion mittelst Salzsäure durch die Gegenwart von $MnCl_2$ wesentlich erhöht, in 1 n $MnCl_2$-Lösung um mehr als 45 Proz. Auch durch $MnCl_2$ allein wird Zucker bei höherer Temperatur infolge der Hydrolyse des Salzes invertiert[479]). Kahlenberg, Davis und Fowler[480]) berechneten aus der Geschwindigkeit der Zuckerinversion bei 55,5° durch eine 0,5 äq-n $MnCl_2$-Lösung die Hydrolyse des Salzes zu 0,005 Proz.; diese Zahl ist aber nach Kullgren[481]) nicht ohne weiteres anzunehmen, da man bei 85° eine Geschwindigkeitskonstante der Zuckerinversion bei Anwesenheit von $MnCl_2$ nicht erhalten konnte.

Nach W. Ostwald[482]) übt die Anwesenheit von $MnCl_2$ eine sehr geringe beschleunigende Wirkung auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen $HBrO_3$ und HJ aus.

Elektrolyse der Lösung. Bei Anwesenheit größerer Mengen freier Salzsäure tritt Bildung von $MnCl_3$ ein; ist dagegen nur wenig freie Salzsäure vorhanden, so bildet sich ausschließlich Mangandioxyd. Übermangansäure kann natürlich nicht entstehen (Frei[382])).

Chemisches Verhalten. Chlor scheidet im Lichte aus (wahrscheinlich verdünnten) $MnCl_2$-Lösungen Dioxydhydrat ab[483]). Dasselbe geschieht auch im Dunkeln bei Gegenwart von NaCl, KCl, $CaCl_2$[484]). Bei Einwirkung von HClO auf die Lösung von $MnCl_2$ fällt Dioxyd aus, und es entwickelt sich Chlor[485, 486]).

$MnCl_2$-Lösungen werden durch Chlorkalk oxydiert; mit einer kleinen Menge wird die Lösung zuerst rot, dann violett und auf Zusatz von K_2CO_3 grün. Überschüssiger Chlorkalk fällt Dioxydhydrat und Calciummanganit aus.

Mit Kaliumchromat erhält man allmählich eine Fällung, die Chrom und Mangan enthält[487]). HgO wird in der Kälte und nach längerem Stehen durch eine $MnCl_2$-Lösung teilweise reduziert[153]).

Hydrate des Manganochlorids. $MnCl_2$ bildet mit Wasser verschiedene kristallisierte Verbindungen.

Das Dihydrat $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ scheidet sich beim Einleiten von HCl-Gas

in eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte, wässerige[435]) oder alkoholische Lösung ab[488, 454]). Es kristallisiert aus LiCl- oder $MgCl_2$-haltigen Lösungen von $MnCl_2$[411]), ferner aus rein wässerigen Lösungen zwischen 58° und 198°. Es entsteht auch durch Verwitterung des Tetrahydrats[488, 489]).

Nach Ditte stellt das Dihydrat feine, weiße, glänzende Nadeln dar, welche die Feuchtigkeit der Luft anziehen; Kusnezow[490]) beschreibt es jedoch als rosa gefärbtes Pulver, das schon bei 70° einen Teil seines Kristallwassers verliert. Müller-Erzbach[491]) gibt an, daß von den beiden Wassermolekeln die eine leichter als die andere abgespalten wird.

Das Tetrahydrat $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ist dimorph.

α) Die gewöhnlichere stabile α-Form, von Rammelsberg[492]) gemessen, bildet im allgemeinen platte, monokline, scheinbar sechseckige Kristalle, an denen hauptsächlich das Orthopinakoid, jedoch neben vielen anderen Flächen, entwickelt ist. Der Zersetzungspunkt des α-Tetrahydrats, bei dem es sich in Dihydrat und Lösung spaltet, wurde an genauesten (vergl.[454, 494]) von Richards und Wrede[495]) zu $58{,}098^0 \pm 0{,}005^0$ der internationalen Wasserstoffskala festgestellt. Dieser Umwandlungspunkt eignet sich wegen der leichten Reindarstellung des Salzes als Fixpunkt für die Thermometrie. Dichte: 1,913[496]). Farbe: rosenrot. Die Lösungswärme von $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ in 400 Molen H_2O ist 1540 cal (Thomsen). Aus dieser Zahl und aus der Lösungswärme des wasserfreien Salzes (s. o.) berechnet man die Hydratationswärme zu 14460 cal.

Kryoskopische Versuche von Bruni und Manuelli[429]) haben gezeigt, daß beim Lösen des Manganochloridtetrahydrats in Urethan ein Teil des Kristallwassers noch an $MnCl_2$ gebunden bleibt, während beim Lösen in Acetamid das ganze Wasser abgespalten wird.

Beim Erhitzen auf 100° verliert das Salz 3 Molekeln Wasser; die vierte Wassermolekel reagiert bei 200 bis 230° mit dem Salze, indem sich HCl und ein basisches Chlorid zu bilden scheint[497, 498]).

β) Die β-Form des Manganochloridtetrahydrats ist von Marignac[499]) entdeckt worden und entsteht spontan aus übersättigten Lösungen, welche auf 0° bis 10° abgekühlt werden. Sie ist ebenfalls monoklin, aber tafelartig nach dem basischen Pinakoid; sie ist isomorph mit $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. Siehe auch [499a]).

Das β-Tetrahydrat stellt eine bei jeder Temperatur labile Form dar, die somit immer löslicher ist als die α-Form. Nach Brandes[500]) und nach Dawson und Williams[454]) schmilzt sie bei 87,6° unzersetzt. Kusnezow[501]) beobachtete dagegen bei 40° Zerfall der Kristalle des β-Tetrahydrats in ein kristallinisches Pulver von Dihydrat.

$MnCl_2 \cdot 6H_2O$. Das Hexahydrat des Manganochlorids, das Stortenbeker[502]) nur in isomorpher Mischung mit $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ hatte erhalten können, wurde von Kusnezow[490]) auch für sich dargestellt. Es wurde eine Lösung von der Zusammensetzung $MnCl_2 + 11{,}7\,H_2O$ in einer Kältemischung bis —21° abgekühlt. Aus einem kleinen Teil dieser Lösung, der bis —37° abgekühlt wurde, kristallisierte nach kräftigem Umrühren ein weißlich-rosa gefärbtes Pulver aus, welches, zur Hauptlösung hinzugefügt, nach zweitägigem Stehenlassen eine Ausscheidung gut gebildeter Kristalle bewirkte. Die Kristalle von $MnCl_2 \cdot 6H_2O$ sind fast farblos; in großer Masse und gepulvert erscheinen sie rosa gefärbt. Sie gehen bei —2° unter Wasserabscheidung in das 4-Hydrat über. Durch Abkühlung konzentrierterer Lösungen erhält man entweder Gemische beider Hydrate oder das 4-Hydrat allein.

Andere Hydrate. Sébatier[503]) glaubt, ein Hydrat von der Zusammensetzung $MnCl_2 \cdot {}^5/_3 H_2O$ erhalten zu haben, dessen Existenz jedoch von Dawson und Williams[454]) bestritten wird. Sehr zweifelhaft ist auch ein von Bayer[447]) erwähntes Hydrat mit $5 H_2O$. Die in manchen Handbüchern gemachte Angabe eines Hydrates mit 1 Mol Wasser rührt wahrscheinlich von einem Druckfehler in einer Abhandlung Dittes her.

Für das Gleichgewicht zwischen $MnCl_2$ und Wasser bei verschiedenen Temperaturen liegen insgesamt folgende Löslichkeitsangaben vor (vgl. auch oben S. 698).

Temp.	Bodenkörper	g $MnCl_2$ in 100 g H_2O	
— 5,5°	Eis	11,7	Rüdorff[504])
—12°	"	20,5	"
— 2°	6 aq + 4 aq	?	Kusnezow[490])
+ 8°	4 aq α	62	Brandes[500])
18°	"	71,4	Kusnezow[501])
"	4 aq β	90,0	"
25°	4 aq α	77,2	Dawson u. Williams[454])
30°	"	80,7	" " "
50°	"	98,1	" " "
58,09°	4 aq α + 2 aq	105,7	" " " vgl. [495])
60°	2 aq	108,6	" " "
80°	"	112,7	" " "
100°	"	116	Etard[493])
140°	"	121	"
198°	2 aq + $MnCl_2$	?	Dawson u. Williams[454]).

Dissoziationstension von $MnCl_2$-Hydraten. Bestimmungen von Lescoeur[505]) scheinen weniger zuverlässig zu sein als solche von Dawson und Williams[454]). Letztere haben bei verschiedenen Temperaturen die Tension p_L (in mm Hg) der gesättigten Lösungen (unter 57,8° solche des Tetrahydrats, oberhalb des Dihydrats), ferner die Dissoziationstension von 4-Hydrat → 2-Hydrat (p_4) und die von 2-Hydrat → $MnCl_2$ (p_2) bestimmt.

t	p_L	p_4	p_2
15,5°	7,85	3,50	—
20,0°	9,45	4,06	—
30,0°	17,02	9,31	—
40,0°	28,67	19,28	2,9
50,0°	46,29	41,72	5,9
57,8°	62,9	62,83	—
60,0°	64,8	—	13,8
70,5°	110,25	—	26,0
80,5°	172,1	—	38,4
90,0°	262,0	—	73,2

Über die Existenz von Hydraten des Manganochlorids in Lösung siehe die mehrfach erwähnten Arbeiten von H. C. Jones und seinen Schülern. $MnCl_2$ soll danach ungefähr ebenso stark komplexe Solvate bilden wie die Chloride der Erdalkalien.

Mischkristalle von Mangano- und Kobaltchlorid (Stortenbeker[502]). Diese beiden Chloride bilden Mischkristalle von verschiedenem Wassergehalt, je nach der Zusammensetzung der Lösung. Cobaltchlorid gibt gewöhnlich die Verbindung $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, die monoklin kristallisiert; Manganochlorid das Tetrahydrat, welches dimorph ist; sowohl die stabile α-, als die labile β-Form sind monoklin. Bei den Mischkristallen der beiden Chloride kann man alle drei Formen beobachten, und zwar:

1. Rote Mischkristalle von der Formel $xCoCl_2 \cdot 6H_2O + yMnCl_2 \cdot 6H_2O$, isomorph mit $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Sie sind zerfließlich und werden, namentlich wenn sie viel Mangan enthalten, beim Erwärmen oder bloßen Berühren bald trübe.
2. Violette, sehr hygroskopische Mischkristalle von der Zusammensetzung $xCoCl_2 \cdot 4H_2O + yMnCl_2 \cdot 4H_2O$, isomorph mit der α-Form von $MnCl_2 \cdot 4H_2O$.
3. Violettrote Mischkristalle von dem gleichen Wassergehalt, aber isomorph mit der β-Form des Manganochloridtetrahydrats. Sie entstehen bei niederer Temperatur spontan oder beim Impfen mit $\beta\, MnCl_2 \cdot 4H_2O$ und sind bei gewöhnlicher Temperatur den α-Mischkristallen gegenüber wohl immer labil.

Die Existenzgebiete dieser Kristallarten und die Zusammensetzung der entsprechenden Lösungen sind von Stortenbeker[502]) eingehend untersucht worden.

Basische Manganochloride. $MnO \cdot MnCl_2$. Durch Schmelzen von $MnCl_2$ bei Dunkelrotgut, bei Anwesenheit von Wasserdampf und Ausschluß von oxydierenden Gasen, erhielt Gorgeu[506, 507]) diese Verbindung in feinen Nädelchen, die durch Wasser und langsamer durch Alkohol zersetzt werden.

$3MnO \cdot MnCl_2$ entsteht bei Einwirkung von Natron auf eine warme, konzentrierte Lösung von $MnCl_2$ (Gorgeu[508])).

Basische Mangankupferchloride: $MnCl_2 \cdot 2CuO \cdot 6H_2O$[509, 509a, 880]); $MnCl_2 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$[509b, 509c]); $MnCl_2 \cdot 3CuO \cdot 4H_2O$[509a, 509c, 880]).

Doppelsalze mit Metallchloriden. Das Studium der Doppelsalze des Manganochlorids mit den Chloriden anderer Metalle ist bis jetzt nur auf empirische Weise, ohne Anwendung der Kriterien der Gleichgewichtslehre erfolgt. Die Angaben der Literatur sind deshalb mit Vorsicht zu benutzen.

$MnCl_2 \cdot CsCl \cdot 2H_2O$. Aus Wasser umkristallisierbar. Orthorhombisch (Groth).

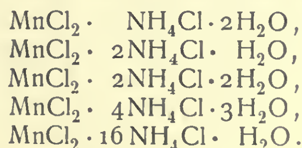
$MnCl_2 \cdot 2CsCl$ wurde durch Fällen der Lösungen der Einzelsalze mit konzentrierter Salzsäure als Kristallpulver erhalten[510]).

$MnCl_2 \cdot 2CsCl \cdot 2H_2O$. Triklin. Bei 105° verliert es sein Kristallwasser[510, 411]).

$MnCl_2 \cdot 2RbCl \cdot 2H_2O$. Trikline Tafeln[411]).

$MnCl_2 \cdot KCl \cdot 2H_2O$. Kleine, weiße, trikline Kristalle[511, 411]).

Ammoniummanganochloride. Es werden mehrere Verbindungen zwischen Manganochlorid und Chlorammonium beschrieben[411, 497, 512—517]):



$MnCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 2H_2O$,
$MnCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$,
$MnCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$,
$MnCl_2 \cdot 4NH_4Cl \cdot 3H_2O$,
$MnCl_2 \cdot 16NH_4Cl \cdot H_2O$.

Doch scheint nach Saunders[411]) nur die Verbindung $MnCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$ sichergestellt zu sein. Sie bildet monokline Kristalle von rhombendodekaed-Habitus und ist bei gewöhnlicher Temperatur in der anderthalbfachen Menge Wasser löslich.

$MnCl_2 \cdot LiCl \cdot 3H_2O$ [517]). Lange, zerfließliche Nadeln, die bei 120° Wasser und HCl verlieren. Isomorph mit $CoCl_2 \cdot LiCl \cdot 3H_2O$. Das Salz wird von Wasser zersetzt und ist nur in Gegenwart eines Überschusses eines der einfachen Salze beständig.

$MnCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$ [518]). Aus gemischten Mangan- und Magnesiumchloridlösungen, die überschüssiges Magnesiumchlorid enthalten, scheiden sich blaßrote Kristalle ab, die nicht vollständig frei von Mutterlauge zu erhalten sind. Dichte 1,802. Kurze, dicke, hexagonale Prismen oder Tafeln (1 : 1,1649), Spaltbarkeit nach (0001), mäßige positive Doppelbrechung.

Saunders[112]) hat nur das Doppelsalz $2MnCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$ erhalten. Beim Verdunsten der Lösung der einzelnen Salze in 70proz. Alkohol scheidet es sich in flachen, federartigen Kristallen ab.

Nach Saunders bilden sich beim einfachen Mischen und Abkühlen der heißen, konzentrierten Lösungen von $MnCl_2$ mit Lösungen von LiCl, NaCl, CuCl, $CuCl_2$, $CoCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ keine Doppelsalze. Es ist aber nicht auszuschließen, daß die in Frage stehenden Doppelverbindungen unter anderen Umständen existenzfähig sind.

$MnCl_2 \cdot 2CdCl_2 \cdot 12H_2O$ siehe Band II, 2, S. 496.

$MnCl_2 \cdot HgCl_2 \cdot 4H_2O$. Hellrote, rhombische Säulen[519]).

$MnCl_2 \cdot 2TlCl_3 \cdot 6H_2O$. Hellrosa gefärbte Nadeln[520]).

$MnCl_2 \cdot SnCl_4 \cdot 6H_2O$. Rhomboedrische Kristalle[521]).

Verbindungen mit Metalloidchloriden. $MnCl_2 \cdot 2JCl_3 \cdot 8H_2O$. Man leitet bei gewöhnlicher Temperatur in eine Suspension von Jod in konzentrierter Manganochloridlösung Chlor ein. Feine, orangerote, sehr beständige Nadeln[522]).

$2MnCl_2 \cdot BCl_3$ entsteht wahrscheinlich beim Glühen von Manganbor im Chlorstrom[195]).

Verbindungen mit Stickstoffbasen und mit deren Chloriden. Ammoniakate. Nach Rose[523]) soll eine Verbindung $MnCl_2 \cdot NH_3$ existieren.

$MnCl_2 \cdot 6NH_3$. Nach Peters[397]) absorbiert das bei 160° getrocknete, weiße Manganochlorid langsam 6 Mole Ammoniak; das Produkt hat die gleiche Farbe, ist aber aufgedunsen. In Vakuum gehen 4 Mole NH_3 weg, die aber wieder aufgenommen werden können. Die Dissoziationstensionen sind für verschiedene Temperaturen nach Ephraim[523a])

t:	59	65	70	75,5	80	84	87,5	90,5	91°
p:	170	230	300	375	470	557	665	750	765 mm Hg.

$MnCl_2 \cdot 2N_2H_4$. Weißes, beständiges Pulver[524]).

$MnCl_2 \cdot 3N_2H_5Cl$. Weißes, kristallinisches Pulver. Schmelzpunkt 238 bis 242°. Wenig löslich in kaltem, leicht in warmem Alkohol unter teilweiser Zersetzung; sehr leicht löslich in Wasser[524a]).

$MnCl_2 \cdot 2NH_2OH$. Sehr beständige Verbindung; erst beim Erhitzen auf 150 bis 160° tritt plötzliche Zersetzung ein[525]) vgl. [526]).

$MnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ [527]) wird durch überschüssiges Pyridin aus einer alkoholischen Lösung von kristallisiertem Manganochlorid erhalten; hellrosa. Die mole-

kulare Leitfähigkeit bei 0° unterscheidet sich kaum von der des einfachen Salzes:

	v	32	64	128	256	512	1024
$MnCl_2$	Λ	96,88	103,41	—	114,48	118,50	120,64,
$MnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$	Λ	94,81	104,68	110,68	115,87	120,95	122,03;

man muß daher in der verdünnten Lösung Zerfall des Komplexes annehmen.

$MnCl_2 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$ und $MnCl_2 \cdot 2C_5H_5N \cdot HCl$[528]).

$MnCl_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$, Manganochloridhexamethylentetramin[532])

$MnCl_2 \cdot 4CSN_2H_4$, Manganochloridthioharnstoff, wurde von Rosenheim und Meyer[533]) durch Eintragen von $MnCl_2$ in eine siedende alkoholische Thioharnstofflösung in weißen glitzernden Blättchen erhalten. Die molekulare Leitfähigkeit dieses komplexen Salzes beträgt im Vergleich zu der des einfachen Salzes bei 25°:

in wässeriger Lösung:

	v	64	128	256	512	1024
$MnCl_2$	Λ	224	235	247	253	263
$MnCl_2 \cdot 4CSN_2H_4$	Λ	226	237	248	254	263;

in alkoholischer Lösung:

$MnCl_2$	Λ	11,5	14,5	17,6	21,2	24,9
$MnCl_2 \cdot 4CSN_2H_4$	Λ	12,7	15,2	18,3	21,8	25,1.

Auch hier spricht die Übereinstimmung der Leitfähigkeit mit der des einfachen Salzes für völligen Zerfall des Komplexes in den verdünnten Lösungen.

Manganobromid, $MnBr_2$. Das wasserfreie Salz entsteht auf ähnliche Weise wie das Chlorid, d. h. durch Erhitzen von Manganpulver in Bromdampf, wahrscheinlich aber auch durch geeignete Behandlung aus seinen Hydraten.

Blaßrosenrote Masse. Dichte d_4^{25} 4,385 (Baxter und Hines[425])). Es ist äußerst leicht in Wasser löslich. Beim Erhitzen an der Luft zerfällt es in Brom und Mn_3O_4. Unlöslich in flüssigem Ammoniak[406, 534]) und in flüssigem Cyan[535]). Es löst sich in geschmolzenem Aluminiumbromid zu einer gelblichen Lösung auf; die spezifische elektrische Leitfähigkeit einer solchen 15 proz. Lösung trägt 0,001 bei 160° (Isbekow und Plotnikow[536])).

Oberflächenspannung. Das Gewicht eines Tropfens $MnBr_2$ bei seiner Schmelztemperatur ist nach Motylewski[432]) 78, wenn dasjenige eines Wassertropfens bei 0° gleich 100 gesetzt wird.

Wässerige Lösungen von $MnBr_2$ können durch Behandeln von Manganocarbonat mit Bromwasserstoffsäure oder aus Mangan, Brom und Wasser erhalten werden. Ferner wird MnO durch Bromwasser in Dioxydhydrat und gelöstes $MnBr_2$ umgewandelt (Balard[537])).

Manganobromid beschleunigt die Reaktion zwischen $HBrO_3$ und HJ in geringem Maße (W. Ostwald[482])).

Thermochemische Werte.

$Mn + Br_2$ (Gas) $= MnBr_2 + 114400$ cal (Berthelot).

$Mn + Br_2$ (flüssig) $+ aq = MnBr_2aq + 107000$ cal (Berthelot).

Die Bildungswärme von $MnBr_2$ in gelöstem Zustande wurde von Berthelot auf Grund der Annahme berechnet, daß die Neutralisationswärmen von $Mn(OH)_2$ durch die drei Halogenwasserstoffsäuren gleich seien. Thomsen gibt für (Mn, Br_2, aq) eine etwas kleinere Zahl an, nämlich 106120 cal.

Hydrate. Es sind Hydrate mit sechs, mit vier und mit einem Mol Wasser bekannt.

$MnBr_2 \cdot 6H_2O$ wurde von Kusnezow[538]) beim Abkühlen der Lösung auf -14^0 erhalten. Bei $+13^0$ wandelt es sich in das Tetrahydrat um.

$MnBr_2 \cdot 4H_2O$ (α-Form) stellt das bei gewöhnlicher Temperatur beständigste Hydrat dar. Es kristallisiert in fleischfarbenen, rhombischen Prismen und ist mit dem entsprechenden α-Chlorid isomorph (Marignac[499])). Bei $64,3^0$ geht es in das Monohydrat über.

Ein labiles β-$MnBr_2 \cdot 4H_2O$ wurde von Kusnezow[501]) durch Eindampfen einer Lösung von $MnBr_2$ und Kristallisierenlassen im verschlossenen Gefäß in farblosen rhombischen Blättchen erhalten. Durch mechanisches Rühren wandelt sich die β-Form in die gewöhnliche rosagefärbte, klein-kristallinische, stabile α-Modifikation um. Die Umwandlung erfolgt auch bei längerem Stehen unter der Mutterlauge oder beim Eindampfen, jedoch langsamer. Das β-Hydrat hat eine tiefere Zersetzungstemperatur (57 bis 58^0) und eine größere Löslichkeit als das α-Hydrat.

$MnBr_2 \cdot H_2O$. Lescoeur[539]) gibt an, daß das Monohydrat auch durch Verwitterung bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Tetrahydrat erhalten wird. Rosenrotes Pulver. Kusnezow nimmt statt des Monohydrats ein Dihydrat an. Die Existenz des Monohydrats ergibt sich aus Tensionsbestimmungen von Lescoeur.

Bei 20^0 betragen die Tensionen für:

Gesättigte Lösung		etwa 5 mm Hg
$MnBr_2 + 5,1\ H_2O$	(feuchtes Salz)	„ 5 „ „
$MnBr_2 + 4,1$ „	(trockenes Salz)	„ 5,1 „ „
„ + 2,7 „	„ „	„ 5,0 „ „
„ + 1,5 „	„ „	„ 5,1 „ „
„ + 1,05 „	„ „	> 2,3 „ „

Bei 100^0:

Gesättigte Lösung	etwa 202 mm Hg
Feuchtes Salz	„ 200 „ „
$MnBr_2 + 1,1\ H_2O$	„ 50 „ „

Rückstand des vorigen Versuchs bei 160^0:

$MnBr_2 + 0,98\ H_2O$ (rosa Salz)	etwa 99 mm Hg
„ + 0,45 „ „ „	„ 98 „ „
„ + 0,05 „ „ „	„ 17 „ „

Für die Tensionen zwischen 20^0 und 160^0 gibt Lescoeur folgende Werte an:

	$MnBr_2 \cdot H_2O$	Gesättigte Lösung
20^0	—	etwa 5 mm Hg
60^0	—	„ 40 „ „
100^0	—	„ 200 „ „
140^0	etwa 56 mm Hg	
150^0	„ 99 „ „	
155^0	„ 122 „ „	
160^0	„ 156 „ „	

Es wäre recht interessant, nach genauer Feststellung der Stabilitätsgrenzen der verschiedenen Hydrate des Manganobromids, diese Tensionsangaben einer erneuten Prüfung zu unterziehen, um so mehr als die von Lescoeur mitgeteilten Dissoziationsspannungen der Manganochloridhydrate von den oben angegebenen Zahlen von Dawson und Williams erheblich abweichen.

Étard[493]) macht folgende Angaben über die Löslichkeit von Manganobromid in Wasser:

Temp.	—21	+7	11	18	38	52	64	76	89	97	105°
g $MnBr_2$ in 100 g Lösung:	52,1	56,5	57,0	59,1	62,7	64,2	68,2	70,1	69,7	69,2	70,2.

Aus diesen Zahlen ergibt sich kein Knick bei 13° (dem Umwandlungspunkt 6-Hydr.→4-Hydr.), wohl aber ein solcher bei etwa 70°. Bemerkt sei nur, daß die Löslichkeitsbestimmungen von Étard an $MnCl_2$ nicht mit denjenigen von Dawson und Williams übereinstimmen.

Doppelverbindungen des Manganobromids. $MnBr_2$ besitzt, ähnlich wie $CoBr_2$, eine außerordentlich geringe Neigung, Doppelbromide zu bilden. Ephraim und Model[540]) konnten keine Doppelsalze mit K-, Ba-, Sr-Bromid gewinnen, nur mit Calciumbromid hatten sie Erfolg. Mit Ammoniumbromid (und vielleicht auch mit Natriumbromid) scheinen sich Mischkristalle von NH_4Br und $(NH_4)_2MnBr_4$ zu bilden.

$MnBr_2 \cdot CaBr_2 \cdot 4H_2O$ scheint bei Zimmertemperatur nicht ganz beständig zu sein, indem es leicht in die Einzelsalze zerfällt. Rosafarbene, durchsichtige glasähnliche oder undurchsichtige dicke vier- und sechsseitige Säulen oder Tafeln.

$2MnBr_2 \cdot MgBr_2 \cdot 12H_2O$[411]). Aus einer Lösung von 2 Molen $MnBr_2$ und 1 Mol $MgBr_2$ in 70 proz. Alkohol in roten, zerfließlichen Kristallen erhalten.

$MnBr_2 \cdot HgBr_2 \cdot 4H_2O$. Hellrote Säulen[519]).

$MnBr_2 \cdot SnBr_4 \cdot 6H_2O$. Große, gelbliche, sehr zerfließliche Kristalle[541, 542]).

Verbindungen des Manganobromids mit Stickstoffbasen.

Manganobromidhexaammoniakat, $MnBr_2 \cdot 6NH_3$, entsteht sehr leicht beim Überleiten von NH_3 über das entwässerte Salz unter Wärmeentwicklung und Aufschwellen der Substanz. Luftsauerstoff ist sorgfältig auszuschließen[523a]). Es ist eine fast weiße Verbindung.

Für den Dissoziationsdruck wurden folgende Werte gefunden:

t:	83	90	104	110	114,5	120	124	128	130,5°
p:	86	127	240	308	370	468	550	650	720 mm Hg.

$MnBr_2 \cdot 6C_5H_5N$[543]), $MnBr_2 \cdot 2C_5H_5N$ und $MnBr_2 \cdot 2C_5H_5N \cdot HBr$[544]).

$MnBr_2 \cdot 2C_6H_5NH_2$[531]).

$MnBr_2 \cdot 2C_6H_5NHNH_2$[545]).

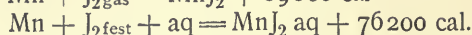
$MnBr_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$. Fast farblose Kristalle[532]).

Manganojodid, MnJ_2. Die wasserfreie Verbindung kann leicht durch Entwässerung des wasserhaltigen Salzes erhalten werden. Die Entwässerung muß im Vakuum erfolgen, nicht durch Erhitzen, da schon bei 80° Jod fortgeht (Peters[397])). Das zurückbleibende Jodid stellt eine rosenrote, blättrige Masse dar, die bei Luftabschluß ohne Zersetzung schmilzt; an der Luft zersetzt es sich beim Erhitzen, indem Jod sich verflüchtigt und Mn_3O_4 zurückbleibt. In vollkommen wasserfreiem Zustande ist es ferromagnetisch (Wedekind). Das wasserfreie Jodid ist sehr zerfließlich; es löst sich merklich in flüssigem Ammoniak[534]), ist aber fast unlöslich in Arsenjodid[546]).

Thermochemische Werte. Nach Berthelot gilt:



$$Mn + J_{2\,gas} = MnJ_2 + 89800 \text{ cal}$$



$$Mn + J_{2\,fest} + aq = MnJ_2\,aq + 76200 \text{ cal.}$$

Für letztere Reaktion gibt Thomsen die Zahl 75700 cal an.

Die wässerige Lösung des Jodids, die gewöhnlich aus $MnCO_3$ und Jodwasserstoffsäure hergestellt wird, ist fast farblos und scheidet an der Luft braune Flocken ab. Beim Kristallisieren erhält man je nach den Bedingungen verschiedene Hydrate.

Hydrate. Kusnezow[547]) hat beim Abkühlen auf -20^0 aus einer Lösung, deren Zusammensetzung der Formel $MnJ_2 \cdot 8H_2O$ entsprach, das Hydrat $MnJ_2 \cdot 9H_2O$ erhalten. Die Lösung war mithin ärmer an Wasser als das feste Hydrat, das sich aus ihr abschied. Das Hydrat schmilzt unzersetzt bei etwa $-9{,}3^0$. Beim Abkühlen einer bei 0^0 gesättigten Lösung auf -5^0 wurde, ebenfalls von Kusnezow, das Hydrat $MnJ_2 \cdot 6H_2O$ in prismatischen farblosen Säulen erhalten, die sehr hygroskopisch sind und bei $-2{,}7^0$ in $MnJ_2 \cdot 4H_2O$ und gesättigte Lösung zerfallen. Das Hydrat mit 4 Molen Wasser ist das bei gewöhnlicher Temperatur beständige, welches sich folglich beim Eindunsten der Lösung spontan bildet. Es stellt rosenrote, zerfließliche Blättchen dar, die an der Luft braun werden.

Lescoeur[539]) hat durch folgende Tensionsmessungen die Existenz anderer Hydrate wahrscheinlich gemacht.

Bei 20^0:	Gesättigte Lösung	etwa 3,5 mm Hg
	$MnJ_2 \cdot 6\ H_2O$ trockenes Salz	„ 3,7 „ „
	„ $\cdot 4{,}8$ „ „ „	„ 3,6 „ „
	„ $\cdot 4{,}05$ „ „ „	„ 3,8 „ „
	„ $\cdot 3{,}98$ „ „ „	$>$ 1,7 „ „
Bei 100^0:	Gesättigte Lösung	etwa 104 mm Hg
	$MnJ_2 \cdot 4\ H_2O$ trockenes Salz	„ 83 „ „
	„ $\cdot 3{,}02$ „ „ „	„ 82 „ „
	„ $\cdot 2$ „ „ „	„ 47 „ „
	„ $\cdot 1{,}4$ „ „ „	„ 47 „ „
	„ $\cdot 0{,}98$ „ „ „	„ 25 „ „
Bei 130^0:	$MnJ_2 \cdot 0{,}98\,H_2O$ „ „ „	180 mm Hg
	„ $\cdot 0{,}6$ „ „ „	„ 179 „ „
	„ $\cdot 0{,}1$ „ „ „	„ 20 „ „

Daraus ergibt sich die Existenz: a) des Monohydrats $MnJ_2 \cdot H_2O$, welches bei 130^0 mit einer Dissoziationsspannung von 180 mm Hg in das wasserfreie Salz übergeht; b) des Dihydrats $MnJ_2 \cdot 2H_2O$, welches bei 100^0 eine Dissoziationsspannung von 47 mm Hg besitzt; c) des Tetrahydrats, welches bei 100^0 eine Dissoziationsspannung von 83 mm, bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr kleine Spannung besitzt.

Lescoeur teilt ferner die folgenden Tensionswerte mit:

t	$MnJ_2 \cdot H_2O$	$MnJ_2 \cdot 2H_2O$	$MnJ_2 \cdot 4H_2O$	Gesättigte Lösung
20^0	—	—	—	etwa 3,5 mm Hg
50^0	—	—	etwa 5 mm Hg	7 „ „
60^0	—	—	—	13 „ „

t	$MnJ_2 \cdot H_2O$	$MnJ_2 \cdot 2H_2O$	$MnJ_2 \cdot 4H_2O$	Gesättigte Lösung
66°	—	19 mm Hg	—	—
80°	—	—	34 mm Hg	—
100°	—	47 „ „	83 „ „	42,5 mm Hg
110°	—	91 „ „	135 „ „	104 „ „
120°	130 mm Hg	112 „ „	—	154 „ „
130°	180 „ „	—	—	210 „ „
133°	198 „ „	—	—	—

Doppelverbindungen. $MnJ_2 \cdot 2HgJ_2 \cdot 6H_2O$ wird durch Eintragen von HgJ_2 bis zur Sättigung in eine konzentrierte und auf 100° erhitzte Lösung von MnJ_2 und nachheriges Eindunsten in gelblichen, prismatischen Kristallen erhalten[548]. Diese, sowie die Mutterlauge, scheiden leicht HgJ_2 ab.

Nach Peters[397]) absorbiert das wasserfreie Manganojodid schnell und unter großer Wärmeentwicklung 6 Mole NH_3 und wird dabei weiß und aufgedunsen. In Vakuum wird 1 Mol NH_3 abgegeben, das nicht wieder aufgenommen wird, was von einer Zersetzung herrühren muß.

Nach Ephraim[523a]) betragen die Dissoziationsdrucke des 6-Ammoniakats bei

t:	125,5	135	143,5	149,5	156	162,5	168,5	173,5°
p:	105	150	225	280	364	475	596	720 mm Hg.

$MnJ_2 \cdot 2C_6H_5NH_2$[531]).

$MnJ_2 \cdot 2C_6H_5NHNH_2$[545]).

$MnJ_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$, Manganojodidhexamethylentetramin. Weißes Kristallpulver[532]).

Manganocyanid, $Mn(CN)_2$. Dieses Salz scheint in reinem Zustand noch nicht erhalten worden zu sein. Cyankalium liefert mit Manganosalzen einen Niederschlag, welcher eine wenig definierte Farbe hat und an der Luft veränderlich ist[549 bis 552]). Nach Eaton und Fittig[553]) ist der Niederschlag, der bei tropfenweisem Zusatz von Cyankalium zu Manganoacetatlösung entsteht, kaliumhaltig.

Manganocyanid bildet mit den Cyaniden anderer Metalle definierte komplexe Verbindungen[554 bis 556]). Ihre Hauptreihe leitet sich von der Säure $H_4Mn(CN)_6$ ab und entspricht somit den Ferrocyanverbindungen; eine andere Reihe kann zu einer Säure $HMn(CN)_3$ in Beziehung gesetzt werden. Da aber Molekulargewichtsbestimmungen fehlen, so kann man diese letzteren Verbindungen auch als gemischte Salze auffassen, z. B.: $2KMn(CN)_3 = K_2Mn[Mn(CN)_6]$. Bei Überschuß von Manganosalz bildet sich die Tricyanreihe, bei Überschuß von löslichem einfachen Cyanid die Hexareihe.

Manganocyanwasserstoffsäure und Salze. Die freie Säure, $H_4Mn(CN)_6$, wurde von Descamps[556]) durch Zersetzung einer wässerigen Suspension des Bleisalzes durch H_2S und rasche Verdampfung der Lösung im Vakuum erhalten. Kleine, schuppige, farblose, Kristalle, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol und gar nicht in Äther. Sehr leicht veränderlich; die Lösung scheidet Manganohydroxyd ab.

Kaliummanganohexacyanid, Manganocyankalium, $K_4Mn(CN)_6 \cdot 3H_2O$, erhielt Descamps durch Einwirkung einer auf 40 bis 50° erhitzten Cyankaliumlösung auf $Mn(OH)_2$ oder $MnCO_3$ oder auf das als $Mn(CN)_2$ bezeichnete Produkt. Nach einer halben Stunde wird die strohgelbe Lösung

abfiltriert und kristallisieren gelassen. Christensen[557]) hat das Salz aus Manganoacetat und Cyankalium erhalten. Diese Methode wurde von Straus[558]) verbessert. Nach diesem wird zu einer Lösung von 25 g Cyankalium in 50 g Wasser nach und nach eine kalte Lösung von 15 g Manganoacetat in 90 g Wasser hinzugefügt. Der sich bildende grüne Niederschlag läßt sich durch Zugabe von 25 g Cyankalium in kleinen Stücken und weiteres Erhitzen bis auf einen kleinen dunkelvioletten Rest in Lösung bringen; letzterer verschwindet bei Zusatz von etwas Wasser ebenfalls. Die fast klare gelbe Lösung wird filtriert und liefert beim Erkalten schöne, dunkelviolette, quadratische Tafeln. Jul. Meyer[1112a]) erhielt das Salz bei der Einwirkung von konzentrierter KCN-Lösung auf Manganocarbonat als blaue, nichtkristallinische Masse.

Zum Aufbewahren der Kristalle eignet sich am besten eine 10 proz. Cyankaliumlösung, da das Salz an der Luft verwittert und sich unter Bildung von $K_3Mn^{III}(CN)_6$ und Mn_2O_3 zersetzt. Beim Erwärmen der Kristalle an der Luft bildet sich nach Descamps KCNO und Mn_2O_3. Eine Lösung des Salzes in reinem kaltem Wasser kann kaum erhalten werden, sie zersetzt sich sehr rasch in Cyankalium, das in Lösung bleibt, und in $KMn(CN)_3$, welches sich seinerseits sehr rasch weiter verändert. Mit siedendem Wasser soll die Zersetzung bis zu $Mn(OH)_2$ gehen. In kaltem Alkohol löst sich das Salz; die Lösung hält sich einige Zeit unverändert; beim Erhitzen zersetzt sie sich jedoch. Säuren, selbst sehr verdünnte, entwickeln Blausäure. Durch oxydierende Mittel, auch durch Luft, wird $K_3Mn(CN)_6$ gebildet. Jod scheidet aus der wässerigen kalten Lösung das Mangan als Sesquioxyd ab (Trennung des Mn von Fe[559])). Schwefelwasserstoff ist ohne Wirkung, während die Alkalisulfide nach einiger Zeit MnS liefern. Lösungen von $K_4Mn(CN)_6$ absorbieren beim Erhitzen unter Druck auf 70 bis 130° beträchtliche Mengen von Kohlenoxyd, jedoch nicht annähernd so viel, wie zur Bildung einer dem Carbonylferrocyankalium analogen Verbindung nötig wäre[560]). Durch Einwirkung von NO auf eine Lösung des Salzes soll sich nach Descamps eine dem Nitroprussid ähnliche Verbindung bilden.

Eine ganz frisch bereitete Lösung von Manganocyankalium liefert mit Metallsalzen Niederschläge:

Mit Zinksalzen bildet sich ein violetter Niederschlag, der sich in Berührung mit der Lösung nach einigen Stunden verändert. Man kann ihn aber waschen und bei 100° trocknen, ohne daß er sich zersetzt. Mit Cadmiumsalzen bildet sich ebenfalls ein violetter, mit Aluminiumsalzen ein bläulicher, sehr veränderlicher Niederschlag. Mit Ferro- und Ferrisalzen entstehen dunkelblaue Fällungen, die dem Berlinerblau ähnlich sind und sich in Berührung mit der Lösung verändern; sie sind in Salzsäure löslich. Mit Kobaltsalzen bildet sich ein rötlich-brauner, sehr veränderlicher Niederschlag. Mit Bleisalzen entsteht ein gelber beständiger Niederschlag, aus dem die Säure $H_4Mn(CN)_6$ erhalten wurde (s. o.). Mit Stannosalzen entsteht ein apfelgrüner, mit Kupfersalzen ein rötlich-brauner, mit Silbersalzen ein grauweißer, bald schwarz werdender Niederschlag.

Aus einer Lösung von $K_4Mn(CN)_6$ in Cyankalium, der man etwas KCl oder KJ zugesetzt hat, scheiden sich die Verbindungen $K_4Mn(CN)_6 \cdot 2KCl$ und $K_4Mn(CN)_6 \cdot 2KJ$ ab (Descamps).

Kaliummanganotricyanid, $KMn(CN)_3$, entsteht durch Zersetzung von $K_4Mn(CN)_6$ mit Wasser oder ganz verdünnten Säuren; ferner durch Fällen

einer Lösung von $K_4Mn(CN)_6$ mit einem Manganosalz als grünliche Fällung. Wenn man zu einer Cyankaliumlösung eine Lösung eines Manganosalzes tropfenweise zusetzt, löst sich der zuerst entstehende Niederschlag ($Mn(CN)_2$?) beim Schütteln wieder auf; bei Zugabe von weiterem Manganosalz fällt dann $KMn(CN)_3$ aus, das manchmal rosa gefärbt ist, aber durch wenig KCN bald grünlich wird. Der Niederschlag läßt sich mit ausgekochtem Wasser waschen, filtrieren und trocknen.

Die Verbindung löst sich leicht in lauwarmer Cyankaliumlösung auf, aus der sich beim Eindampfen oder auf Zusatz von Alkohol $K_4Mn(CN)_6$ abscheidet.

Das Salz $KMn(CN)_3$ ist an feuchter Luft veränderlich, in gut getrocknetem Zustand ziemlich beständig. Verdünnte Säuren geben HCN, Alkali $Mn(OH)_2$. Es oxydiert sich leicht beim Erhitzen zu $Mn(CN)_3$ und Mn_2O_3.

Diese Verbindung läßt sich mit dem bei der Blausäuredarstellung aus Ferrocyankalium und verdünnter Schwefelsäure verbleibenden Rückstand vergleichen. Zwingende Gründe für eine Verdoppelung der Formel (s. S. 711), so daß die Verbindung als das Kaliummanganosalz der vierwertigen Manganocyanwasserstoffsäure aufzufassen wäre, sind nicht vorhanden, außer vielleicht die Existenz der Kaliumerdalkalimanganocyanide. Umgekehrt entspricht die Entstehung von $KMn(CN)_3$ aus $K_4Mn(CN)_6$ durch Wasser einem Vorgang, der bei komplexen Verbindungen sehr oft beobachtet wird.

Die übrigen Salze der Manganocyanwasserstoffsäure bilden sich in analoger Weise, wie die beschriebenen Kaliumverbindungen; die gegenseitigen Beziehungen zwischen den beiden Salzreihen sind ganz die nämlichen.

Natriummanganohexacyanid, $NaMn(CN)_6 \cdot 8H_2O$. Amethystrote, gut ausgebildete Oktaeder.

Natriummanganotricyanid, $NaMn(CN)_3$. Grüner Niederschlag.

Ammoniummanganotricyanid $(NH_4)Mn(CN)_3$. Der aus Manganoacetat und Cyanammonium sich bildende grünliche Niederschlag ist in einem Überschuß von Cyanammonium löslich; durch Verdunsten dieser Lösung oder auf Zusatz von Alkohol erhält man aber nicht $(NH_4)_4Mn(CN)_6$, sondern $(NH_4)Mn(CN)_3$.

Calciummanganohexacyanid, $Ca_2Mn(CN)_6$. Dunkelblaue Kristalle, die sich unter Alkohol gut aufbewahren lassen.

Calciummanganotricyanid, $CaMn_2(CN)_6$. Grüner Niederschlag. Durch Lösen dieses Salzes in KCN hat Descamps ein Kaliumcalciummanganocyanid erhalten.

Strontium und Barium geben analoge Salze wie Calcium. $K_2BaMn(CN)_6$ hat Descamps durch Auflösen von $BaMn_2(CN)_6$ in Cyankalium oder von $KMn(CN)_3$ in Cyanabrium in bläulichen Kristallen erhalten. Ob die durch Auflösen von $BaMn_2(CN)_6$ in $Ca(CN)_2$ erhaltenen Kristalle als $BaCaMn(CN)_6$ oder als Mischkristalle zu betrachten sind, ist unbestimmt.

Kaliumcupromanganocyanid, $K_2Cu_2Mn(CN)_6$, wurde von Straus[558]) aus $K_6Cu_2(CN)_8$ und Manganoacetat erhalten. Weiße, in Wasser nahezu unlösliche Kristalle, die, so lange sie noch etwas feucht sind, vollkommen beständig sind.

Natriumcupromanganocyanid, $Na_2Cu_2Mn(CN)_6$, wurde in ähnlicher Weise wie die Kaliumverbindung erhalten.

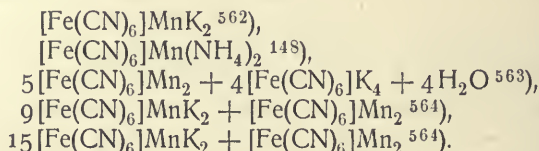
Ammoniumcupromanganocyanid, $(NH_4)_2Cu_2Mn(CN)_6$. Fügt man

zu der Lösung, aus welcher sich das Natriumsalz abscheiden würde, Ammoniumnitrat hinzu, so erhält man das NH_4-Salz in sechsseitigen, luftbeständigen Prismen.

Die letztgenannten drei Verbindungen entsprechen analogen Ferro- und Cupriverbindungen, in denen das Mangan durch zweiwertiges Eisen oder Kupfer ersetzt ist[558, 561]).

Ferrocyanmangan, $[Fe(CN_6]Mn^{II}_2 \cdot 7H_2O$, bildet sich aus Ferrocyankalium und Manganosalz; ist letzteres nicht im Überschuß zugegen, so entstehen kaliumhaltige Niederschläge[562, 565]).

Folgende Salze sind beschrieben worden, deren Formeln aber z. T. sehr zweifelhaft erscheinen:



$[Fe(CN)_6]MnK_2$ [562]),

$[Fe(CN)_6]Mn(NH_4)_2$ [148]),

$5[Fe(CN)_6]Mn_2 + 4[Fe(CN)_6]K_4 + 4H_2O$ [563]),

$9[Fe(CN)_6]MnK_2 + [Fe(CN)_6]Mn_2$ [564]),

$15[Fe(CN)_6]MnK_2 + [Fe(CN)_6]Mn_2$ [564]).

Manganorhodanid, Manganosulfocyanid, $Mn(SCN)_2$ [566—568]), wurde durch Auflösen von Manganocarbonat in Rhodanwasserstoffsäure und Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure als kristallisiertes Salz mit $3H_2O$ erhalten.

Kurnakow und v. Weimarn[569]) (vergl. auch[543 u. 570])) haben die Lösung des Manganorhodanids durch Umsetzung von $MnSO_4$- und $Ba(SCN)_2$-Lösung erhalten. Durch Einengen wird die schwach rosa gefärbte Lösung grün und kann verschiedene Hydrate abscheiden.

$Mn(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ bildet sechseckige, dichroitische Tafeln, die in der Richtung der Hauptachse grüngelb und senkrecht dazu blau erscheinen.

$Mn(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ stellt grüngelbe rhombische Tafeln dar, die an der Luft verwittern. Die beiden genannten Hydrate scheiden sich aus übersättigten Lösungen aus.

$Mn(SCN)_2 \cdot 4H_2O$, welches große hellgrüne Kristalle bildet, ist das bei gewöhnlicher Temperatur beständige Hydrat. Es schmilzt bei 43° in seinem Kristallwasser. Bei 20° lösen sich 135 g $Mn(SCN)_2 \cdot 4H_2O$ in 100 g H_2O auf (Weimarn[571])). Bei rascher Abkühlung der Lösung bildet sich ein durchsichtiges Glas.

Alle drei Hydrate verlieren bei 100° Wasser und liefern gelbes, wasserfreies Manganorhodanid. Interessant ist die Tatsache, daß das wasserfreie Salz gelb, die Hydrate grün und die Lösungen rosa gefärbt sind.

Beim Erhitzen unter Ausschluß von Luft entwickeln sich N_2, C_2N_2 und CS_2; bei Behandlung des Rückstandes mit HCl entweicht H_2S, Mangan geht in Lösung und es hinterbleibt nur Kohle (Meitzendorff[538])). Nach Brown[205]) soll der Rückstand Mangancarbid enthalten und die Zersetzung der Gleichung



$$Mn(SCN)_2 \rightarrow MnC + CS_2 + N_2$$

folgen.

Manganorhodanid bildet Doppelsalze und Additionsverbindungen mit organischen Basen.

$Mn(SCN)_2 \cdot 4KSCN \cdot 3H_2O$ (Walden[572])) wird aus Manganosulfat und Rhodankalium dargestellt. Das gebildete Kaliumsulfat wird aus der Lösung durch Alkohol gefällt; durch Einengen der filtrierten Lösung erhält man

hellbraune oder granatrote Kristalle. Die Analyse der helleren Kristalle wies auf die oben angegebene Formel hin; v. Weimarn[571]) gibt dem Salz die Formel $Mn(SCN)_6K_4 \cdot 4H_2O$. Nach v. Weimarn erstarrt die Lösung des Salzes bei raschem Abkühlen gallertartig.

$Mn(SCN)_2 \cdot 4NaSCN \cdot 12H_2O$[571]).

$Mn(SCN)_2 \cdot 4CsSCN$. Gelblichgrüne Prismen[573]).

$Mn(SCN)_2 \cdot 2CsSCN \cdot 2AgSCN \cdot 2H_2O$. Glänzende, schwach grünliche, luftbeständige Nadeln; ziemlich wenig löslich in Wasser[573]).

$Mn(SCN)_2 \cdot Hg(SCN)_2$[579]).

$Mn(SCN)_2 \cdot 3Hg(SCN)_2 \cdot 3H_2O$[574]).

$Mn(SCN)_2 \cdot 2Hg(CN)_2 \cdot 4H_2O$. Wenig lösliche Nädelchen[575]).

$Mn(SCN)_2 \cdot 2C_5H_5N$[543]).

$Mn(SCN)_2 \cdot 4C_5H_5N$. Glänzende, farblose, monokline Prismen, die lebhafte Interferenzfarben zeigen[543]).

$Mn(SCN)_2 \cdot 3C_5H_5N \cdot HSCN$[576]).

$Mn(SCN)_2 \cdot 4C_9H_7N$[576]).

$Mn(SCN)_2 \cdot 4C_9H_7N \cdot HSCN$[576]).

$Mn(SCN)_2 \cdot 2C_6H_5NH_2$[576]).

$Mn(SCN)_2 \cdot 2C_6H_5NH_2 \cdot HSCN$[576]).

$Mn(SCN)_2 \cdot 6C_6H_5\,NH\,NH_2$[576]).

$Mn(SCN)_2 \cdot 3C_6H_5\,NH\,NH_2 \cdot HSCN$[576]).

$Mn(SCN)_2 \cdot 2CS(NH_2)_2$. Gelblichweiße feine Nadeln[533]).

$Mn(SCN)_2 \cdot C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HSCN \cdot 2H_2O$. Schmelzpunkt 186°[577]).

$Mn(SCN)_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 4H_2O$, Manganorhodanidhexamethylentetramin. Gelblichweiße, dimetrische, nach {001} abgeplattete Kristalle[577a]).

Manganooxyd, Manganoxydul, MnO, kommt in der Natur als Manganosit vor. Das Mineral tritt in manganhaltigem Dolomit und in Kalkspatgängen neben anderen Manganmineralien auf. In der Långsbangrube und Nordmarksgrube in Wermland wurde der Manganosit in mikrokristallinischen, regulären Formen, wie der Periklas vom Vesuv, gefunden. Spaltbarkeit nach den Würfelseiten; Härte 5 bis 6; spezifisches Gewicht 5,18. Die Farbe von frischen Bruchflächen ist glänzend grün, in der Durchsicht in dünnen Stücken rubinrot[578, 593, 594]).

Darstellung. 1. Durch Glühen von Manganohydroxyd[2]), von Manganocarbonat[419, 420, 595]) oder von Manganooxalat[284, 300, 319, 320, 596, 597]) bei Luftabschluß oder bequemer im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom. Nach Geuther[598]) bleibt es auch bei heftigem Erhitzen von MnO_2 zur hellen Rotglut zurück[599, 600]), nach Berthier[607]) beim längeren Erhitzen von Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO_2 im Kohletiegel auf Weißglut.

2. Durch Reduktion der höheren Oxyde Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO_2 beim Erhitzen im Wasserstoff- oder im Kohlenoxydstrom[601–606]), auch durch Erhitzen von Mn_2O_3 mit Schwefel[610]). Moissan[82]) gibt an, daß das bei niedriger Temperatur dargestellte Manganoxyduloxyd und der künstliche Braunstein schon bei 260° bezw. 280° durch Wasserstoff zu MnO reduziert werden. Um kristallisiertes MnO zu erhalten, reduziert man nach Sainte-Claire Deville[612]) irgendein höheres Manganoxyd durch Wasserstoff, indem man in das auf Kirschrotglut erhitzte Rohr von Zeit zu Zeit eine Blase Chlorwasserstoffgas einführt. Die Menge dieses mineralisierenden Agens kann äußerst klein sein und tritt unverändert aus dem Rohr aus.

3. Durch Verdampfen einer Lösung von $MnSO_4$ und $MgCl_2$ unter Luftabschluß zur Trockne, weiteres Erhitzen zur Vertreibung von HCl und Extrahieren des Rückstandes mit Wasser, wobei $MgSO_4$ in Lösung geht und MnO zurückbleibt[608]).

4. Durch Schmelzen von wasserfreiem $MnCl_2$ mit Soda und einer kleinen Menge Ammoniumchlorid und Extraktion der geschmolzenen Masse mit Wasser (Liebig und Wöhler[609])), ähnlich aus Manganborat und Kalk[611]).

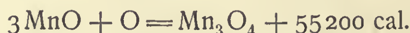
5. Aus metallischem Mangan beim Erhitzen in CO oder CO_2[115, 116]).

Die Farbe des Manganoxyduls schwankt von grasgrün bis grau, je nach der Darstellungsweise und besonders der Temperatur, auf die es gebracht worden ist. Das von Sainte-Claire Deville erhaltene kristallisierte Manganooxyd hatte die Farbe und die Durchsichtigkeit des Smaragds, war diamantglänzend und stark lichtbrechend. Es bildete reguläre Oktaeder oder Würfeloktaeder, die keine Wirkung auf polarisiertes Licht ausübten. An der Luft hielten sich die Kristalle unverändert.

In Massen ähnelt es dem Schweinfurter Grün. Beim Erhitzen wird es blasser und schmilzt bei Weißglut zu einer grünen Masse, ohne Sauerstoff zu verlieren.

Dichte 5,091 (Rammelsberg[613]); Playfair und Joule[614])). Spezifische Wärme 0,15703 zwischen 13^0 und 98^0 (Regnault[615])). Kubischer Ausdehnungskoeffizient $2{,}2 \cdot 10^{-7}$ [616]).

Bildungswärme: Mn (geschm.) + O = MnO + 90900 cal (Le Chatelier[212])). Die Bildungswärme folgt aus der Bildungswärme von Mn_3O_4 (= 328000 cal) und aus der Oxydationswärme von MnO, die beide gemessen wurden:



$$3\,MnO + O = Mn_3O_4 + 55200 \text{ cal.}$$

Chemisches Verhalten. Manganoxydul oxydiert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur um so leichter, je niedriger seine Entstehungstemperatur war und je weniger kompakt es ist (Wright und Menke[426])). Das durch Wasserstoffreduktion von Manganioxyd bei 260^0 erhaltene grasgrüne Manganoxydul erweist sich als pyrophorisch, wenn es, auf 140^0 erhitzt, in die Luft geworfen wird. An der Luft erhitzt, liefert es mehr oder weniger energisch Mn_3O_4 oder Mn_2O_3[319, 320]).

Manganoxydul widersteht sehr energisch der Reduktion. Nach Glaser[124]) entsteht vielleicht erst beim Erhitzen in Wasserstoff auf 1200^0 metallisches Mangan. Durch Kohle scheint es erst bei den höchsten Temperaturen reduziert zu werden[617]). Nach Greenwood[618]) tritt beim Erhitzen einer Mischung von MnO und Kohle in einem luftverdünntem Raum bei 1105^0 eine durch CO-Entwicklung bedingte Drucksteigerung ein. Die Reduktion beginnt stets scharf bei derselben Temperatur, die Geschwindigkeit der Reaktion hängt von der Innigkeit der Mischung und dem Grade der Zerteilung der Materialien ab. Die Art der Kohle und der physikalische Zustand des Oxyds beeinflussen die Temperatur.

Wasserdampf wirkt bei Rotglut auf Manganoxydul unter Bildung von Mn_3O_4 ein (Regnault[41])). Schwefelwasserstoff greift es wenig energisch an, erst beim Glühen bildet sich Wasser und MnS. Mit Schwefel bildet es SO_2 und Manganoxysulfid[595–619]), mit Ammoniumpolysulfid bei 100^0 rosafarbenes Mangansulfid[620]). N_2O, NO, NO_2 oxydieren MnO je nach der Temperatur mehr oder weniger energisch, wobei Mn_3O_4 und Mn_2O_3 entstehen

(Sabatier und Senderens[621]). Mit CO_2 bildet es kein Carbonat[605]). MnO reagiert mit Chlor in CCl_4-Lösung nach der Gleichung:



$$3\,MnO + Cl_2 \rightarrow Mn_2O_3 + MnCl_2.$$

Diese Reaktion verläuft nicht so energisch wie bei FeO[622]). Mit $SiCl_4$ erhitzt, gibt Manganoxyd $MnCl_2$, Cl_2 und SiO_2[623]). Manganoxydul löst sich in Chlorammoniumlösung unter Entwicklung von NH_3 und Bildung von $MnCl_2$ (H. Rose, Santi[117]). Natriumhypochlorit oxydiert es unter 0^0 zu Mn_2O_3, welches sich bei etwas erhöhter Temperatur als Manganit auflöst; bei 40 bis 50^0 bildet sich Permanganat[335]).

Über Lösungen in B_2O_3 siehe Burgess und Holt[624]); über die Auflösung von MnO in alkalischer Glycerinlösung bei Anwesenheit von Sauerstoff siehe Donath[625]).

Doppelverbindungen mit Phosphoroxychlorid. $MnO \cdot 3POCl_3$. MnO geht, mit $POCl_3$ auf 110^0 erhitzt, langsam in eine schwach blaßrote Substanz über, die hauptsächlich aus $MnCl_2$ mit einer beträchtlichen Menge von $MnO \cdot 3POCl_3$ besteht. Da letztere Verbindung in $POCl_3$ etwas löslich ist, so kann man sie vom $MnCl_2$ trennen und kristallinisch erhalten.

Vielleicht existiert auch eine Verbindung $MnO \cdot 2POCl_3$, die große blaßrote Kristalle bildet und aus der man sich die zwei folgenden Verbindungen abgeleitet denken kann. Läßt man MnO auf eine Lösung von $POCl_3$ in Aceton einwirken, so erhält man neben $MnCl_2$ die Verbindung $MnO \cdot P_2O_3Cl_4 \cdot 2C_3H_6O$, die sich aus der Acetonlösung in kleinen, blaßroten Prismen abscheidet. Wendet man als Lösungsmittel Äthylacetat an, so wird die Verbindung $MnO \cdot P_2O_3Cl_4 \cdot 2CH_3CO_2C_2H_5$ in prachtvollen blaßroten Prismen erhalten (Bassett und Taylor[626]).

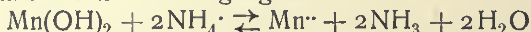
Manganohydroxyd, $Mn(OH_2)$, kommt in der Natur als Pyrochroit vor. De Schulten[578]) hat das Mineral künstlich dargestellt, indem er eine Lösung von $MnCl_2$ in einer Wasserstoffatmosphäre mit ausgekochter Kalilauge fällte und dann auf 160^0 erhitzte. Das zuerst ausgefällte Manganohydroxyd löste sich dabei wieder auf und kristallisierte dann beim Erkalten aus. Die Kristalle wurden unter Luftabschluß getrocknet und stellten regelmäßige, hexagonale, stark abgeplattete, durchsichtige Prismen dar. Sie verändern sich mehr oder weniger langsam an der Luft. Spezifisches Gewicht 3,258 bei 13^0.

In Berührung mit ammoniakalischen Lösungen oxydiert sich das metallische Mangan zu Manganohydroxyd[75, 579]). Leicht wird auch Manganohydroxyd in amorphem gelatinösem Zustand beim Fällen einer Manganosalzlösung durch Alkalihydroxyd erhalten. Nach Patten[580]) reißt dabei $Mn(OH)_2$, wenn die Lösung SO_4''- und Cl'-Ion enthält, nur SO_4''-Ion mit. Bei Abwesenheit von SO_4''-Ion wird wahrscheinlich auch Cl'-Ion mitgerissen. Es soll sich hierbei nicht um einfache Adsorptionserscheinungen handeln.

Nach W. Herz[581]) wird die Fällung der Manganosalze durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumsalzen verzögert; das Eintreten oder Ausbleiben der Fällung ist aber wesentlich nur von den Konzentrationen der Reagenzien abhängig. Die Angabe, daß (manganisalzfreie) Manganosalze durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumsalzen nicht ausgefällt werden, ist demnach nicht ganz richtig. Nach den Versuchen von Herz, die zur Vermeidung von Oxydation in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt wurden, tritt in der

Mischung gleicher Volumina normaler $MnSO_4$- und normaler NH_4Cl-Lösungen nach Zusatz von etwa der anderthalbfachen Menge einer normalen NH_3-Lösung eine Trübung ein; durch weitere Mengen Ammoniak verstärkt sich die Trübung nach mehreren Stunden.

Für die Gleichgewichte zwischen $Mn(OH)_2$ und Ammoniumchlorid, -nitrat und -sulfat nimmt Herz den Vorgang an



$$Mn(OH)_2 + 2NH_4^{\cdot} \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} + 2NH_3 + 2H_2O$$

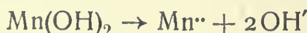
und setzt mit Rücksicht auf die Beziehungen $[NH_4^{\cdot}][OH'] = k_1[NH_3]$ und $[Mn^{\cdot\cdot}][OH']^2 = k_2$

$$[Mn^{\cdot\cdot}]\frac{[NH_3]^2}{[NH_4^{\cdot}]^2} = K,$$

doch zeigten die für verschiedene Lösungen der drei erwähnten Ammoniumsalze gefundenen K-Werte keine Konstanz, was vielleicht von der unvollständigen elektrolytischen Dissoziation der Manganosalze herrührt. Im Mittel ergab sich $K = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ bei 25°.

Mit diesem Werte hat Herz die Löslichkeit des Manganohydroxyds zu $6 \cdot 10^{-5}$ Mol/l berechnet. Bodländer[582]) hatte die Löslichkeit des Manganohydroxyds auf einem ganz verschiedenen Wege, nämlich aus der Bildungswärme und den Entladungspotentialen zu $6{,}25 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter berechnet, was mit dem Wert von Herz vorzüglich übereinzustimmen scheint. Die Zahl von Bodländer war aber — abgesehen von der Unsicherheit über das Normalpotential des Manganoions — mit einem unrichtigen Werte für das Normalpotential des Sauerstoffs berechnet worden; eine Neuberechnung von Sackur und Fritzmann[583]) mit dem jetzt bekannten Sauerstoffpotential führte zu dem unsicheren und wahrscheinlich falschen Wert $0{,}8 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter für die Löslichkeit von $Mn(OH)_2$.

Sackur und Fritzmann haben ferner, um die Löslichkeit von $Mn(OH)_2$ zu bestimmen, die Leitfähigkeitsmethode angewandt. Um gesättigte reine Lösungen von $Mn(OH)_2$ zu erhalten, wurden zu einer verdünnten Lösung von Manganosulfat steigende Mengen von Barytwasser zugesetzt. Die Leitfähigkeit nimmt natürlich ab, da sich bis zur vollständigen Fällung des Mangans die schwerlöslichen Stoffe $Mn(OH)_2$ und $BaSO_4$ bilden. Das Leitfähigkeitsminimum entspricht alsdann einer Lösung, die gleichzeitig an $BaSO_4$ und $Mn(OH)_2$ gesättigt ist. Die spezifische Leitfähigkeit einer solchen Lösung wurde bei 18° zu $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ gefunden. Zieht man von diesem Wert die von Kohlrausch und Rose bestimmte Leitfähigkeit der gesättigten $BaSO_4$-Lösung und die Leitfähigkeit des angewandten Wassers ab, so findet man für die spezifische Leitfähigkeit der an $Mn(OH)_2$ gesättigten Lösung den Wert $0{,}95 \cdot 10^{-5}$ bei 18°. Mit Hilfe der Ionenbeweglichkeiten von OH' und $Mn^{\cdot\cdot}$ (da die Beweglichkeit des $Mn^{\cdot\cdot}$-Ions nicht bekannt ist, so wurde sie gleich der des $Zn^{\cdot\cdot}$-Ions gesetzt) berechnet man die molekulare Sättigungskonzentration zu $2{,}15 \cdot 10^{-5}$, also niedriger als nach Herz. Dieser Wert ist indessen als zu niedrig anzusehen, weil seine Berechnung auf der Annahme völliger Dissoziation



$$Mn(OH)_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + 2OH'$$

beruht. Nach anderweitigen Erfahrungen (vgl. besonders die Verhältnisse beim Bleihydroxyd, dieses Handbuch III, 2, S. 679) hat man jedoch anzunehmen, daß derartige ternäre Elektrolyte auch in so verdünnten Lösungen stufenweise ionisiert sind und die Ionisation selbst in der ersten Stufe



$$Mn(OH)_2 \rightarrow Mn(OH)^{\cdot} + OH'$$

nur unvollkommen erfolgt. Die wahre Gesamtlöslichkeit muß also höher sein als die aus der Leitfähigkeit gefundene.

In der Tat hat Tamm[592]) für die Löslichkeit des Manganohydroxyds durch direkte Bestimmung den Wert $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter gefunden, während er aus der Leitfähigkeit der gesättigten Lösung, die sich indessen aus unbekannten Ursachen sehr inkonstant erwies, einen etwa zehnmal kleineren Wert, also denselben wie Sackur und Fritzmann, berechnete.

Aus alledem folgt, daß die Löslichkeit von $Mn(OH)_2$ in Wasser noch nicht genau bekannt ist.

Bildungswärme. $Mn + O + H_2O = Mn(OH)_2 + 94800$ cal (Thomsen). Diese Zahl wurde vermittelst der Lösungswärme des Mangans in verdünnter Salzsäure, der Neutralisationswärme von $Mn(OH)_2$ durch Salzsäure und der Bildungswärme des Wassers berechnet. Berthelot gibt die Zahl 95100 cal an (Le Chatelier[212])).

Über die Neutralisationswärme durch die verschiedenen Säuren siehe bei den entsprechenden Salzen.

Chemisches Verhalten. Manganohydroxyd ist in reiner Form ein weißes Pulver, wird aber an der Luft infolge von Oxydation sehr bald braun. Nach Gorgeu[322, 584]) bildet sich bei Gegenwart von Wasser und überschüssigem Manganosalz $2MnO \cdot MnO_2 = Mn_3O_4$ (mehr oder weniger hydratisiert), welches sich langsam weiter zu $MnO \cdot MnO_2 = Mn_2O_3$ oxydiert. Sind Alkalien oder alkalische Erden zugegen, so erfolgt die Oxydation sehr rasch unter Bildung von verschiedenen komplexen Alkali- und Erdalkalimanganiten. Nach Engler und Weißberg entstehen bei der Oxydation des Manganohydroxyds MnO_2 und H_2O_2, welch letzteres weiter oxydierend wirkt. Jod oxydiert $Mn(OH)_2$ ziemlich langsam, dagegen bilden Chlor und Brom rasch $MnO_2 + aq$[586]).

$Mn(OH)_2$ löst sich in NH_4Cl-Lösung, indem es Ammoniak frei macht; es löst sich auch in Chlorcalcium- und Manganochloridlösung auf, die Lösungen reagieren alkalisch, indem offenbar komplexe basische Salze entstehen. $Mn(OH)_2$ löst sich in Borsäure zu einer an der Luft beständigen Lösung auf[588]). Durch Na_2S geht es sehr langsam, durch $(NH_4)_2S$ rasch in MnS über[586]). Beim Kochen mit Schwefel und Wasser bildet sich MnS_2O_3[589]). Das frisch gefällte Hydroxyd setzt sich mit $CuSO_4$ quantitativ in $Cu(OH)_2$ und $MnSO_4$ um, deshalb gelingt die Trennung des Kupfers vom Mangan durch Fällen des Kupfers mit der nötigen Menge Kalkmilch in der Siedehitze[590]).

Manganohydroxyd und organische Säuren. Manganoion und die Ionen mancher Oxysäuren scheinen komplexe Verbindungen zu bilden.

Die Natriumsalze der Glykolsäure und Milchsäure lösen nach Tamm[592]) bei gewöhnlicher Temperatur keine nennenswerten Mengen Manganohydroxyd auf; für Zitronensäure, Weinsäure und Äpfelsäure wurden dagegen die folgenden Manganmengen in den an $Mn(OH)_2$ gesättigten Lösungen gefunden:

Konzentration des Manganocitrations . . .	0,0126	Mol/Liter
„ „ Manganotartrations . . .	0,0068	„
„ „ Manganomalations . . .	0,0042	„

Mit diesen Zahlen berechnete Tamm unter Zugrundelegung des Wertes $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l für die Löslichkeit des $Mn(OH)_2$ die Zerfallskonstanten der

drei komplexen Manganooxysäuren; doch haben die Zahlen nur orientierende Bedeutung, da die Löslichkeit des Manganohydroxyds in einer Salzlösung eine andere sein kann als in reinem Wasser. Auch geht, wenn das Manganohydroxyd direkt in der Lösung des Oxysäuresalzes erzeugt wird, eine weit größere Menge Mangan, beim Natriumcitrat z. B. mehr als neunmal so viel, in Lösung, als bei Anwendung von ausgewaschenem Hydroxyd.

Diese Komplexionen spielen vielleicht bei der Medicago-Laccase von Bertrand[6, 390, 391]) eine Rolle, welche nach Euler und Bolin[591]) aus den Neutralsalzen (besonders Calciumsalzen) mehrerer organischer Oxysäuren (Zitronen-, Äpfel-, Glykolsäure usw.) besteht und imstande ist, bei Gegenwart geringer Manganmengen Polyphenole, wie Hydrochinon, zu oxydieren.

Manganosulfid, Schwefelmangan, MnS, ist in verschiedenen Modifikationen bekannt, die gewöhnlich als wasserfreie und wasserhaltige unterschieden werden, was eigentlich nicht richtig ist. Man müßte sie vielmehr in kristallinische und kryptokristallinische Modifikationen einteilen.

In der Natur kommt Manganosulfid als Alabandin (von Alabanda in Karien) oder Manganblende, Manganglanz vor. Als Hüttenprodukt wurde es von Hausmann[627]) in magnetischen Oktaedern und Würfeloktaedern beobachtet.

Mangansulfid kann künstlich auf trockenem und auf nassem Wege in seinen verschiedenen Modifikationen erhalten werden.

In mehr oder weniger deutlich kristallinischem Zustand bildet es sich:

beim Erhitzen von MnO, $MnSO_4$, $MnCO_3$ im H_2S-Strom[436, 595, 628]);

beim Erhitzen von Mischungen der verschiedenen Manganoxyde oder von Mangansulfat mit Schwefel im Wasserstoffstrom (H. Rose und v. Oesten[629]);

einfacher durch wiederholtes und langsames Erhitzen der Manganoxyde und des Sulfats mit Schwefel allein[595]);

durch Reduktion des Sulfats mit Kohle[630, 631]) oder mit Kohlenoxyd (Stammer);

durch Erhitzen von Manganomanganit in Schwefelkohlenstoffdämpfen[289]); Manganmetall im CS_2-Dampf auf 1400° erhitzt, bildet neben Mangansulfid auch ein Mangancarbid[206]);

beim Schmelzen von Mn_3O_4 mit KSCN entsteht ein grünes Manganosulfid von amorpher Form[632]).

In deutlich kristallinischem Zustand wurde Mangansulfid nach folgenden Verfahren erhalten:

Schneider[633]) erhielt Kristalle von MnS, indem er $MnSO_4$ mit K_2CO_3 und S zusammenschmolz und die Schmelze mit Wasser auszog[633]);

Mourlot[634]) stellte durch Reduktion von $MnSO_4$ mit Kohle im elektrischen Ofen reguläre, durchsichtige Würfel und Oktaeder dar;

Wedekind und Veit[184a]) erhielten Manganblende durch Einwirkung eines Mangan-Thermitgemisches auf Stangenschwefel; die Reaktion ist äußerst heftig; infolge der geringen Dichte des Schwefelmangans fand sich dieses oberhalb des Korundes;

Alabandinkristalle hat auch Sénarmont[635]) durch Erhitzen einer Lösung eines Manganosalzes mit Alkalisulfid im Bombenrohr auf 187° erhalten; ferner Baubigny[636]) beim jahrelangen Stehenlassen einer mit Essigsäure

angesäuerten Lösung von Manganoacetat, die bei 0° mit H_2S gesättigt und in einem Glasrohr zugeschmolzen war.

Weinschenk[579]) gewann Manganblende in kleinen, mit den natürlichen übereinstimmenden Kriställchen durch langes Erhitzen eines Gemisches von Manganosalz, Rhodanammonium, Essigsäure und Wasser im zugeschmolzenen Glasrohr auf 230 bis 250°.

Gefälltes Manganosulfid. Schwefelwasserstoff fällt selbst unter sehr starkem Druck aus einer salzsauren Lösung eines Manganosalzes kein Mangansulfid aus (Bruni und Padoa[637]). Dagegen werden Manganosalze durch Alkalisulfide oder Hydrosulfide gefällt. Der Niederschlag kann verschieden gefärbt sein. Wird z. B. die Fällung bei Gegenwart einer großen Menge von Ammoniumsalzen vorgenommen, so ist der Niederschlag schmutziggelb; bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel freiem Ammoniak schwefelgelb[638]). Der geringe Niederschlag, welcher aus einer Manganoacetatlösung durch H_2S entsteht, ist fast mennigerot, besonders wenn er im Sonnenlicht erhalten wurde (Völker[289])). Gewöhnlich ist der Manganosulfidniederschlag zunächst fleischrot oder rosa und vermag in eine grüne Modifikation überzugehen. Die umgekehrte Umwandlung der grünen Modifikation in die rosafarbene scheint nie beobachtet worden zu sein; die letztere scheint demnach die labilere zu sein und entsteht als solche auch zuerst bei der Fällung.

Bei sehr großer Verdünnung erfolgt die Fällung allmählich; nach Joulin[639]) enthält eine Mischung äquivalenter Mengen von 0,0001 n $MnSO_4$ und Na_2S nach 4 Tagen noch ein Fünftel des angewandten Natriumsulfids. Fügt man zu einer Manganosalzlösung nur Ammoniumsulfid hinzu, so ist die Fällung unvollständig, wird aber bei Gegenwart von Ammoniumchlorid vollständig. Möglicherweise wirkt letzteres auf kolloides Manganosulfid aussalzend ein. Eine sehr große Menge von Ammoniumchlorid verzögert aber nach Fresenius[640]) die vollständige Fällung; auch viel freies Ammoniak kann die Fällung teilweise oder ganz verhindern[638, 641]). Versetzt man eine $MnCl_2$-Lösung mit viel Oxalsäure, dann mit überschüssigem NH_3 und $(NH_4)_2S$, so scheidet sich nach einiger Zeit kristallinisches Manganooxalat aus. Wenn Weinsäure oder Zitronensäure statt Oxalsäure angewandt werden, so entsteht überhaupt keine Fällung. Bei Anwendung von Alkalihydroxyd und Alkalisulfid entsteht bei Gegenwart von Oxalsäure und Weinsäure eine Fällung von MnS, nicht aber bei Gegenwart von Zitronensäure[642, 643]).

Das rosafarben gefällte Schwefelmangan geht unter verschiedenen Umständen in die grüne Modifikation über[645—649]). Nach Antony und Donnini[644]) spontan beim Stehen unter Wasser, dem etwas Ammoniumsulfid zugesetzt war; ferner beim Erhitzen in einem Strom von H_2S oder CO_2, und zwar bei Anwendung von CO_2 gegen 300 bis 320°. Die Umwandlung erfolgt auch beim Erhitzen mit wenig Wasser auf 305° (nicht aber beim Erhitzen mit viel Wasser bei gewöhnlichem Druck oder im zugeschmolzenen Rohr auf 140 bis 150°[586, 650])); ferner beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak bei 250°, oder mit Schwefelwasserstofflösung bei 220°.

Geuther[598]) hat die Umwandlung beim Stehenlassen der gefrorenen Lösung, in welcher das rosafarbene Sulfid verteilt war, beobachtet. Muck und De Clermont und Guyot konnten diese Angabe nicht bestätigen, wohl aber Villiers[651]), welcher glaubt, daß die Umwandlung durch den Druck beim Gefrieren der Lösung(?) veranlaßt sei.

Das grüne Sulfid kann auch direkt erhalten werden, so z. B. bei Be-

handlung fester Manganosalze mit Ammoniumsulfid. Wie leicht das grüne Sulfid sich dabei bildet, hängt von der Natur des Anions des Manganosalzes ab. So liefert das feste Chlorid grünes Sulfid schon in der Kälte, weit langsamer das Sulfat, nur spurenweise das Nitrat; Phosphat und Oxalat sehr leicht, gar nicht das Carbonat. Beim Kochen mit überschüssigem Ammoniumsulfid wird aber das Carbonat teilweise in grünes Sulfid umgewandelt, vollständig erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr. Nach De Clermont und Guyot wandeln K_2S, Na_2S, H_2S unter den gleichen Bedingungen das Carbonat nicht in grünes Sulfid um. Aus kochenden ammoniakalischen Lösungen der Manganosalze, besonders des Oxalats, scheidet Ammoniumsulfid ebenfalls grünes Sulfid ab[640, 652, 653]). Dasselbe erfolgt, wenn man zu einer mit reichlichen Mengen von Mercurichlorid versetzten Manganlösung bei Siedehitze Ammoniumsulfid zusetzt[654]). Nach Norton jr.[655]) bildet sich grünes MnS auch beim Erhitzen einer Lösung von $MnSO_4$ und $Na_2S_2O_3$ auf 140 bis 150°; die Fällung ist aber unvollständig.

Über den Wassergehalt des rosafarbenen und des grünen Sulfids werden verschiedene Angaben gemacht. Nach De Clermont und Guyot enthält das im Vakuum getrocknete rosafarbene Sulfid 18,84 Proz. H_2O, entspricht also annähernd der Formel $MnS \cdot H_2O$. Beim Erhitzen auf 150° geht etwa die Hälfte des Wassers fort. Dieselben Forscher sowie Classen[652]) sehen das grüne Sulfid als wasserfrei an. Priwoznik[620]) hat dagegen in dem im Vakuum getrockneten grünen Sulfid 13,39 Proz. H_2O gefunden, während das bei 105° getrocknete Salz wasserfrei sein soll.

Antony und Donnini[644]) erhitzten das gefällte rosafarbene Sulfid bei 70° im trockenen CO_2-Strom bis zum konstanten Gewicht. Dabei entwickelte sich kein Schwefelwasserstoff. Der Rückstand wurde nachher mit CS_2 extrahiert, wobei Schwefel in Lösung ging (siehe auch Jordis und Schweizer[656])). Die Zusammensetzung des so erhaltenen rosafarbenen Sulfids entsprach der Formel MnS. Es ging beim Erhitzen im CO_2-Strom ohne Gewichtsverlust in die grüne Modifikation über.

Das rosafarbene Sulfid wird im Gegensatz zu dem grünen als amorph betrachtet; Antony und Donnini fanden dagegen, daß es, mit starker Vergrößerung unter dem Mikroskop betrachtet, aus durchsichtigen, äußerst kleinen Kristallen zu bestehen scheint. Das gefällte grüne Sulfid bildet mikroskopische, vier- oder achtseitige Tafeln.

Gefälltes mikrokristallinisches Mangansulfid kann durch Verflüchtigen im elektrischen Ofen in schöne Alabandinkristalle umgewandelt werden (Mourlot[634])).

Angaben über andere Modifikationen siehe: Villiers[651]), Ilsen und Rapalje[657]).

Eigenschaften. Der natürliche Alabandin kristallisiert im regulären System, und zwar hemiedrisch-tetraedrisch, mit hexaedrischer Spaltbarkeit. Deutliche Kristalle sind jedoch selten, meistens findet man in der Natur körnige Aggregate. Alabandin gehört zu der Gruppe der Zinkblende, doch scheint auch eine der Gruppe des Wurtzits angehörende Modifikation zu existieren. Sidot[658]) erhielt durch Überleiten von Schwefelwasserstoff über gefälltes MnS bei Weißglut gelbgrüne, hexagonale Prismen, die optisch sich wie künstlicher Wurtzit verhielten. Erwähnt sei ferner, daß in den Spalten eines Lapis lazuli aus Sibirien ein manganhaltiger roter Wurtzit, Erythrozinkit genannt, gefunden worden ist[659, 660]). Schwefelmangan wäre danach dimorph.

Der Alabandin hat die Dichte 3,95 bis 4,04; Härte 3,5 bis 4; spezifische Wärme zwischen 10 und 100° 0,1392 (Sella[661]). Er ist halbmetallisch glänzend, eisenschwarz, von grünem Strich, sein Pulver ist dunkelgrün.

Das auf trockenem Wege dargestellte Sulfid hat je nach der Darstellungsart sehr verschiedenes Aussehen; es ist mehr oder weniger dunkelgrün bis grauschwarz. Geschmolzenes Sulfid besitzt Glasglanz und kristallinischen Bruch.

Gepulvertes Mangansulfid bräunt sich an der Luft. Beim Erhitzen unter Luftabschluß schmilzt es bei sehr hoher Temperatur. Da Eisensulfid leicht schmelzbar ist, während Mangansulfid höher als Eisen schmilzt, erscheint der gute Einfluß eines Manganzusatzes zu schwefelhaltigen Stahlen verständlich (Le Chatelier und Ziegler[662]).

Der natürliche Alabandin sowie das auf aluminothermischem Wege dargestellte Schwefelmangan zeigen an sich nur schwach magnetische Eigenschaften, welche aber beim Erhitzen deutlicher werden. Danach ist die Meinung von Hausmann[627]), daß die magnetischen Eigenschaften des Alabandins durch einen kleinen Eisengehalt bedingt seien, nicht richtig. Der Magnetismus des Schwefelmangans ist nur in starken Feldern zu beobachten.

Diamant und amorpher Kohlenstoff lösen sich in geschmolzenem MnS bis zu 3,2 Proz. und verwandeln sich in Graphit (Hondard[663]).

Über Löslichkeit des Manganosulfids im Glase siehe [664]).

Die getrockneten, mit CS_2 extrahierten, gefällten Modifikationen haben nach Antony und Donnini die folgenden spezifischen Gewichte:

rosafarbene Modifikation: 3,55 bei 17°
grüne „ 3,63 „ „

Bildungswärme: $Mn + S = MnS$ gefällt $+ 45600$ cal (Berthelot).

Nach Thomsen ist die Bildungswärme aus amorphem Schwefel und Metall 46400 cal, aus rhombischem Schwefel und Metall 44390 cal.

H_2S gelöst $+ Mn(OH)_2$ gefällt $= MnS$ gefällt $+ 10100$ cal (Berthelot);
$+ 10700$ cal (Thomsen).

$MnSO_4 \cdot 400 H_2O + Na_2S \cdot 400 H_2O = Na_2SO_4$ aq $+ MnS$ gefällt $+ 7790$ cal (Thomsen).

$Mn(C_2H_3O_2)_2$ aq $+ Na_2S$ aq $= 2 NaC_2H_3O_2 + MnS$ gefällt $+ 6300$ cal sofort,
$+ 6700$ cal nach einigen Minuten (Berthelot).

$Mn(NO_3)_2$ aq $+ H_2S$ aq $= MnS$ gefällt $+ 2 HNO_3 - 12260$ cal (Thomsen).

Löslichkeit der gefällten Sulfide in Wasser. Nach einer ultramikroskopischen Methode fand W. Biltz[665]) die Löslichkeit des Mangansulfids zu $11,0 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. Weigel[666]) berechnete die Löslichkeit des gefällten Schwefelmangans aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bei 18°; für fleischfarbene Mangansulfide fand er $7,16 \cdot 10^{-5}$, für das grün gefärbte $5,45 \cdot 10^{-5}$. Weigel nimmt bei seinen Berechnungen quantitative Hydrolyse des gelösten Sulfids zu H_2S und Manganohydroxyd an.

Brunner und Zawadzki[667]) berechneten das Löslichkeitsprodukt aus der Bildungswärme des Sulfids und den Entladungspotentialen seiner Ionen nach der Bodländerschen Formel zu $1,4 \cdot 10^{-15}$ (?); diese Berechnung kann aber (vgl. oben S. 631, 718) wegen der Unsicherheit der Normalpotentiale von Mangan und Schwefel und wegen der Ungewißheit über den Zustand des gelösten MnS zu erheblich unrichtigen Werten führen. Man kann daher vorläufig nur so viel sagen, daß das Manganosulfid im Vergleich mit den Sulfiden

der meisten anderen Schwermetalle ein verhältnismäßig hohes Löslichkeitsprodukt hat. Darauf beruht es, daß MnS erst bei hohen S''-Konzentrationen, wie sie nur bei sehr geringen H·-Konzentrationen existieren, ausfällt, und daß umgekehrt gefälltes MnS schon in schwachen Säuren löslich ist.

MnS soll sich zu 0,5 Proz. in Glykol lösen (Oechsner de Coninck).

Chemisches Verhalten. Das auf trockenem Wege dargestellte Sulfid oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft unter Bildung von SO_2 und Mn_3O_4. Es entzündet sich in Sauerstoff unterhalb Rotglut; der Reduktion mittels Wasserstoff widersteht es selbst bei 1200° (Mourlot[634])). Wasserdampf wirkt bei Rotglut unter Bildung von Mn_3O_4, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff ein (Regnault[41])). Fluor reagiert bei Rotglut; Chlor ist in der Kälte ohne Wirkung, bei etwa 350° bildet sich Chlorschwefel (H. Rose[669]), Fellenberg[628])); Brom greift erst bei höherer Temperatur an, Jod bildet beim Erhitzen auf 600° im zugeschmolzenen Rohr MnJ_2 (Mourlot). Es löst sich in allen verdünnten Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung auf.

Das gefällte rosafarbene Sulfid bräunt sich rasch an der Luft; bei mehrtägigem Stehen geht es vollständig in S, Mn_2O_3 und etwas $MnSO_4$ über. In einer Platinschale erhitzt, liefert es SO_2 und einen aus MnO, MnO_2 und $MnSO_4$ bestehenden Rückstand[670]).

Das bei Luftabschluß gewaschene und im Vakuum getrocknete gefällte Sulfid oxydiert sich an der Luft so energisch, daß es sich entzündet[671]); dabei bilden sich Sulfat und braune Oxyde. Durch Kochen mit einer Lösung von Ammoniumchlorid oder Ammoniumtartrat verliert es — wohl infolge Verkleinerung der Oberfläche — seine Oxydierbarkeit, so daß es im Trockenschrank getrocknet werden kann.

Beim Kochen von Mangansulfid mit Wasser wird etwas H_2S frei. Es wird von verdünnten Säuren zersetzt, auch die schwächsten, wie Borsäure[672]) und Kohlensäure[619]), wirken ein (vgl. oben). Bei Einwirkung von schwefliger Säure auf überschüssiges Mangansulfid, entwickelt sich H_2S und wird $MnSO_4$ neben wenig Schwefel gebildet; bei Überschuß von SO_2 bildet sich neben Schwefel Manganothiosulfat, MnS_2O_3[673, 674]).

Beim Kochen von Mangansulfid mit Alkalilauge bildet sich Manganohydroxyd. Wässeriges Ammoniak färbt sich in Berührung mit MnS schon in der Kälte gelb, stärker noch beim Erwärmen; es bildet sich wahrscheinlich nicht Ammoniumsulfid, sondern ein Polythionat[586, 675]). Ammoniumsalze werden durch gefälltes Mangansulfid unter Freiwerden von NH_3 und H_2S zersetzt. Die Zersetzung beginnt schon in der Kälte. Wenn NH_3 und H_2S entweichen können, wird die Zersetzung vollständig; ist dies nicht der Fall, so stellt sich ein Gleichgewicht ein (De Clermont und Guyot, Muck[650, 675]), Santi[117])). Nach Gorgeu löst sich Mangansulfid etwas in wässeriger Schwefelwasserstofflösung auf; auch in $(NH_4)_2S$ ist es etwas löslich, nicht aber bei Anwesenheit von Polysulfiden. Es löst sich ferner nach Claassen[676]) in geschmolzenem Na_2S auf. Viele Salzlösungen werden beim Behandeln mit Mangansulfid unter Bildung der entsprechenden Sulfide zersetzt, die sämtlich kleinere Löslichkeitsprodukte haben als MnS: so z. B. die Lösungen von $CuSO_4$, $CdSO_4$, $Pb(CH_3CO_2)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, $TlNO_3$[298, 677, 678]).

Die grüne Modifikation verhält sich chemisch kaum anders als die rosafarbene; sie widersteht nur der Luftoxydation in höherem Maße. Nach De Clermont und Guyot verändert sie sich nicht durch Natriumamalgam.

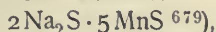
Nach Muck löst sie sich schwieriger in Essigsäure und Ammoniumsalzlösungen. 100 ccm einer bei 12° gesättigten Ammoniumchloridlösung lösten nur 0,088 g Sulfid auf.

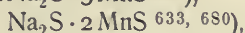
Kaliummanganosulfid, $K_2S \cdot 3MnS$, erhielt Völker[289]) aus der auf Rotglut erhitzten Schmelze von Mangansulfat mit $^1/_5$ seines Gewichtes Kienruß, 3 Teilen K_2CO_3 und 3 Teilen Schwefel beim Ausziehen mit Alkohol und Wasser in glänzenden, dünnen, granatroten Blättchen, die sich an der Luft veränderten (vgl. auch Preis[632a]), Schneider[633])). Milbauer[632]) hat einmal zufällig die Verbindung in schönen fleischfarbenen Kristallen bei scharfem Glühen von Mn_3O_4 mit KSCN erhalten.

Es ist fast unlöslich in Wasser, wird durch lufthaltiges Wasser allmählich zersetzt.

Natriummanganosulfide werden durch Reduktion von $MnSO_4$ mit Kohle oder Schwefel bei Gegenwart von Na_2CO_3 erhalten.

Beschrieben wurden:


$2Na_2S \cdot 5MnS$ [679]),


$Na_2S \cdot 2MnS$ [633, 680]),


$Na_2S \cdot 3MnS$ [289]). Hellrote glänzende Nadeln.

Manganooxysulfid, $MnO \cdot MnS$, wurde durch Glühen des Sulfats im Wasserstoffstrom (Arfvedson[595])) oder im CO-Strom (Hammer[606])) erhalten. Hellgrünes Pulver, das in Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung löslich ist. Beim Erhitzen an der Luft geht es in Mn_3O_4 über.

Manganoselenid, MnSe, wurde zuerst von Fabre[681]) bei der Einwirkung von Selendämpfen auf zur Rotglut erhitztes Mangan erhalten.

Fonzes-Diacon[682]) stellte durch Einwirkung von H_2Se auf eine schwach salzsaure Manganacetatlösung eine gelborangefarbene, amorphe Fällung von MnSe dar.

Durch Reduktion von Manganselenat mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen oder durch Schmelzen des gefällten Manganoselenids bei hoher Temperatur wird die Verbindung in kubischen Kristallen erhalten. Dichte 5,59 bei 15°. Ein in feinen prismatischen Nadeln kristallisiertes Manganoselenid entsteht nach demselben Forscher bei der Einwirkung eines Gemisches von N_2 mit H_2Se auf $MnCl_2$ bei dunkler Rotglut.

Wedekind und Veit[184a]) erhielten das Selenid durch Erhitzen der beiden Elemente im Vakuum als kristallinische, schwach magnetische Masse. Als das kurze Bombenrohr, das die Elemente enthielt, über dem Bunsenbrenner erhitzt wurde, ging ein langsames Glühen durch die Masse und durchlief ohne weitere Wärmezufuhr die ganze Substanz.

Das Selenid wird von Mineralsäuren leicht zersetzt und durch Wasser unter Bildung von H_2Se und $Mn(OH)_2$ hydrolysiert. An der Luft läuft es leicht unter Bildung von Selendioxyd an. Es wird von Chlor unter Feuererscheinung zersetzt.

Für die Bildungswärme werden gewöhnlich die folgenden Werte angegeben (Fabre):

MnSe gefällt	27 500 cal
„ krist.	31 140 „

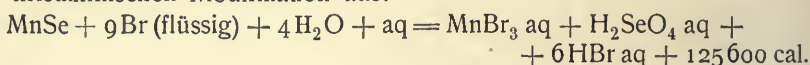
Berthelot gibt dagegen die wesentlich anderen Zahlen:

$$Mn,\ Se\,(met.) = MnSe \text{ gefällt} + 22\,400 \text{ cal}$$
$$Mn,\ Se\,(met.) = MnSe \text{ krist.} + 21\,600 \text{ „}.$$

Die Bildungswärme des gefällten Selenids wurde dabei berechnet auf Grund der Umsetzung:

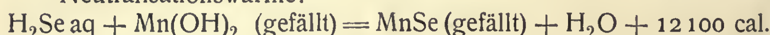
$$MnSO_4\,aq + Na_2Se\,aq = Na_2SO_4\,aq + MnSe \text{ gefällt} + 14200 \text{ cal},$$

die der kristallinischen Modifikation aus:



$$MnSe + 9\,Br\,(\text{flüssig}) + 4\,H_2O + aq = MnBr_3\,aq + H_2SeO_4\,aq + 6\,HBr\,aq + 125600 \text{ cal}.$$

Neutralisationswärme:



$$H_2Se\,aq + Mn(OH)_2\ (\text{gefällt}) = MnSe\,(\text{gefällt}) + H_2O + 12100 \text{ cal}.$$

Manganooxyselenid, $MnO \cdot MnS$, wird erhalten, wenn Manganoselenat bei hoher Temperatur durch Wasserstoff reduziert wird. Grünes Pulver, das in Sauerstoff unter Bildung von SeO_2 verbrennt und von Säuren angegriffen wird (Fonzes-Diacon).

Manganotellurid, MnTe, wurde von Wedekind und Veit[184a]) auf dieselbe Weise wie das Selenid dargestellt. Die Reaktion verläuft nur etwas träger, ist aber dennoch vollständig. Die Verbindung hat kristallinische Struktur, silberglänzendes Aussehen und ist schwach magnetisch. Gegen Säuren und Wasser ist das Tellurid äußerst empfindlich, ebenso gegen Chlor, von dem es unter Feuererscheinung zerstört wird. An der Luft ist es beständiger als die entsprechende Selenverbindung. Im Sauerstoffstrom wird es schon bei ganz gelindem Erwärmen schnell oxydiert; gasförmiges Ammoniak bewirkt dagegen auch bei gelindem Erhitzen keine wesentliche Veränderung.

Basisches Manganoazid[856]), $N_3Mn(OH)$, bildet sich aus einer mit $MnCO_3$ neutralisierten Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure beim Eindampfen oder Fällen mit Alkoholäther. Es ist schwer löslich und explodiert heftig beim Erhitzen auf einer Metallplatte.

Manganochlorat[683, 684]), $Mn(ClO_3)_2$, läßt sich in fester Form nicht isolieren. Die aus Bariumchlorat und Manganosulfat erhaltene, fast farblose Lösung scheidet während des Einengens über H_2SO_4 bei einer gewissen Konzentration Chlor, Sauerstoff und Mangandioxydhydrat ab. Elbs und Frei[382]) fanden bei der Elektrolyse der Lösung an Pt-Elektroden, daß auch bei Anwendung sehr konzentrierter freier Chlorsäure immer ein brauner Beschlag von Mangandioxyd auftritt; Übermangansäure wurde manchmal beobachtet.

Manganoperchlorat, $Mn(ClO_4)_2$, wurde von Serullas[685]) aus $Ba(ClO_4)_2$ und $MnSO_4$ und von Salvadori[686]) durch Neutralisation der Überchlorsäure mit $MnCO_3$ erhalten. Beim Verdunsten der Lösung zuerst auf dem Wasserbade, dann über Schwefelsäure erhält man lange, prismatische Kristalle eines Hydrats, die hellrosa und sehr zerfließlich sind und deren Zusammensetzung der Formel $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ entspricht. 1 g Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 2,921 g Salz. Das Salz schmilzt gegen 115° in seinem Kristallwasser, d. h. es zerfällt in gesättigte Lösung und ein fast weißes niederes Hydrat $Mn(ClO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$. Bei weiterem Erhitzen beginnt das Tetrahydrat sich bei etwa 145 bis 150° unter Abscheidung von Mangandioxyd zu zersetzen, um bei etwa 195° zu explodieren. Tensionsbestimmungen ergaben:

Bei	100°	110°	120°	195°	197°	199°
mm Hg	8	14	18	26	158	231

$Mn(ClO_4)_2$-Lösung liefert mit Ammoniak je nach der Konzentration verschieden zusammengesetzte Ammoniakate. Aus Ammoniak mit 15 Proz.

NH_4ClO_4 bekommt man einen blaßrosafarbenen Niederschlag, der das gesamte Mangan enthält und nach einer indirekten Bestimmung die Zusammensetzung $Mn(ClO_4)_2 \cdot 12NH_3$ besitzt. Diese Verbindung ist sehr unbeständig, bräunt sich rasch an der Luft, wobei sie unter Wärmeentwicklung Sauerstoff absorbiert, NH_3 verliert und in ein Gemenge von MnO_2 und NH_4ClO_4 übergeht. Auch beim Arbeiten in H_2-Atmosphäre und raschem Auswaschen mit alkoholischem Ammoniak läßt sich das Dodeka-Ammoniakat nicht unverändert aus der ammoniumperchlorathaltigen Lösung abtrennen. Man bekommt einen Rückstand, der ziemlich gut der Formel $Mn(ClO_4)_2 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$ entspricht und beim Erhitzen auf 100° in eine Mischung von MnO_2 und $2NH_4ClO_4$ übergeht.

Bei der Elektrolyse verhält sich das Manganoperchlorat wie das Chlorat[382]).

Auch mit Hexamethylentetramin bildet Manganoperchlorat eine Komplexverbindung, $Mn(ClO_4) \cdot 8H_2O \cdot 2C_6N_4H_{12}$, glänzende farblose Nädelchen[577a]).

Manganobromat scheint noch unbeständiger als das Chlorat zu sein. Die Lösung von $MnCO_3$ in wässeriger Bromsäure zersetzt sich rasch, indem Brom frei wird und alles Mangan als Dioxydhydrat ausfällt (Rammelsberg[343])).

Manganojodat, $Mn(JO_3)_2$[687,688]), wird als blaßrotes kristallinisches Pulver beim Vermischen einer Manganosalzlösung mit einer solchen von Alkalijodat oder durch Neutralisation von Jodsäure mit $MnCO_3$ erhalten. Versetzt man eine kochende Lösung, die wenig Mangannitrat und viel Salpetersäure enthält mit Alkalijodat und läßt sie dann bei etwa 70° langsam eindunsten, so erhält man das Manganojodat in Form von kleinen, glänzenden, roten Kristallen. Nach Rammelsberg soll das Salz in 200 Teilen Wasser löslich sein, nach Ditte dagegen nahezu unlöslich. Unlöslich ist es auch in Salpetersäure und in Ammoniak. In trockenem Zustande absorbiert es kein gasförmiges Ammoniak. Durch Kochen mit Schwefelsäure wird es zersetzt. Beim Erhitzen liefert es Jod und Mn_3O_4.

Manganoperjodat ist nicht bekannt, wohl aber ein komplexes Salz einer Heteropolysäure, Manganonatriumhexamolybdoperjodat, $2MnO \cdot 3Na_2O \cdot J_2O_7 \cdot 12MoO_3 \cdot 32H_2O = JO_3(Mo_2O_7)_3 \cdot MnNa_3 \cdot 16H_2O$ (Blomstrand[689])).

Saures **Manganotetrathionat** $H_2Mn(S_4O_6)_2$[690,691]) wird aus der sogenannten Wackenroderschen Flüssigkeit (dem Einwirkungsprodukt von H_2S auf SO_2-Lösung), die freie Tetrathionsäure enthält, mit $MnCO_3$ als blaßrotes, kristallinisches Pulver erhalten, das aus Wasser in kleinen Nadelbüscheln, aus Alkohol in rosenroten Täfelchen kristallisiert. Die Lösung reagiert sauer. Das Salz läßt sich unverändert aufbewahren, zersetzt sich jedoch beim Erhitzen schon unter 100°, wobei es S, SO_2 und HS_2 abgibt.

Manganothiosulfat[673,674]) ist ein wenig gut charakterisiertes Salz. Rammelsberg erhielt eine Lösung des Salzes beim Fällen einer $MnSO_4$-Lösung mit einer solchen von SrS_2O_3. Die Lösung kann nicht ohne Zersetzung eingedampft werden. Alkohol ruft in einer sehr konzentrierten Lösung

des Salzes eine Fällung hervor. Vortmann und Padberg[692]) haben das feste Salz mit 5 Molen Wasser erhalten, indem sie BaS_2O_3 mit einer konzentrierten wässerigen $MnSO_4$-Lösung verrieben und das Filtrat mit Ätheralkohol fällten. Fock und Klüss[693]) konnten aber auf diesem Wege nur eine rötliche ölige Abscheidung erhalten, welche sich sowohl unter der Mutterlauge als im Vakuum in S und $MnSO_3$ zersetzte. Manganothiosulfat entsteht auch beim Einleiten von SO_2 in eine wässerige Suspension von frisch gefälltem MnS[673, 674]).

Ein Doppelsalz des Manganothiosulfats, $Na_4Mn(S_2O_3)_3 \cdot 16H_2O$[693, 694])) läßt sich aus einer kalten konzentrierten Lösung von $MnSO_4$ und $Na_2S_2O_3$ durch Ätheralkohol und Behandeln der öligen Abscheidung mit absolutem Alkohol kristallinisch gewinnen. Nach Vortmann und Padberg stellt das Salz blaßrosa gefärbte Kristalle dar und nicht, wie Jochum angibt, stahlblaue Nädelchen. Löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol. Die Lösung zersetzt sich beim Erwärmen und auch beim Stehen an der Luft unter MnS-Abscheidung.

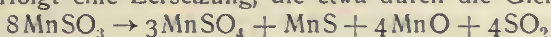
Manganosulfit[695—703]) kann auf verschiedenen Wegen und mit verschiedenem Wassergehalt erhalten werden. Es entsteht z. B. bei der Einwirkung von SO_2 auf eine wässerige Suspension von $MnCO_3$ in Wasser, oder durch Doppelumsetzung zwischen einem Manganosalz und Natriumsulfit, nach J. Meyer[704]) in kleinen Mengen auch bei der Einwirkung von SO_2 auf aufgeschlämmtes Mangandioxyd. Je nach der Temperatur, bei der das Sulfit entsteht, wird es mit 1 oder mit 3 Molen Wasser erhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich das Trihydrat, während bei 100^0 das Monohydrat entsteht. Es werden noch zwei andere Hydrate angegeben: das eine mit 2, das andere mit 2,5 Molen Wasser; aber die Bedingungen, unter welchen sie dargestellt worden sind, und die angegebenen Eigenschaften lassen vorderhand nicht mit Sicherheit entscheiden, ob diese beiden Hydrate wirklich voneinander verschieden sind und ob sie chemische Individuen darstellen oder nur z. T. entwässertes Trihydrat; das von Röhrig[701]) bereitete Salz mit 2,5 H_2O wurde aus saurer Lösung durch Verdunsten oder durch Ausfällen mit Alkohol erhalten.

Ein saures Sulfit scheint in festem Zustande nicht zu existieren.

$MnSO_3 \cdot H_2O$, das nach Denigès[702]) auch durch Hydrolyse des Manganoanilinsulfits, $MnSO_3 \cdot (C_6H_5NH_2)_2H_2SO_3$, bei 100^0 entsteht, kristallisiert in orthorhombischen, rosafarbenen Prismen. Dieses Monohydrat ist bei Zimmertemperatur unbeständig; denn in Berührung mit der Mutterlauge oder mit Wasser geht es mehr oder minder rasch in das Trihydrat über; besonders rasch bei Gegenwart von schwefliger Säure. Bei etwa 70^0 wird es das beständige Hydrat; es verliert sein Wasser erst oberhalb 150^0.

$MnSO_3 \cdot 3H_2O$. Bei der Darstellung durch Doppelumsatz setzt man zweckmäßig etwas Essigsäure zu der Lösung hinzu. Es bildet monokline Prismen, die heller rosa gefärbt sind als das Monohydrat; von 70^0 an verlieren sie Wasser. 1 Teil Salz ist in 10000 Teilen kalten und in 5000 Teilen warmen Wassers löslich. Etwas mehr löst es sich in konzentrierten Lösungen von Manganosalzen, besonders in der Siedehitze. Auch Kohlensäure erhöht die Löslichkeit; 1 Liter mit CO_2 gesättigtes Wasser löst etwa 1 g Salz auf. Viel höher — offenbar infolge von Bisulfitbildung — ist die Löslichkeit bei Gegenwart von SO_2; gesättigte Schwefligsäurelösung kann 15 bis 17 Proz. Manganosulfit enthalten.

Die Lösungen von Manganosulfit zeigen infolge von Hydrolyse schwach alkalische Reaktion. Das feste Salz oxydiert sich langsam in trockener, schneller in feuchter Luft oder unter lufthaltigem Wasser. Bei der Oxydation entsteht nur Sulfat, solange sich kein Mangandioxyd bildet; dann entsteht freie Schwefelsäure und Dithionat. Freie Halogene liefern sofort Sulfat. Beim Erhitzen an der Luft entsteht als Endprodukt Mn_3O_4; beim Erhitzen unter Luftabschluß erfolgt eine Zersetzung, die etwa durch die Gleichung:



$$8\,MnSO_3 \rightarrow 3\,MnSO_4 + MnS + 4\,MnO + 4\,SO_2$$

dargestellt werden kann.

Basische Manganosulfite. Seubert und Elten[703]) erhielten durch Umsetzung 1 normaler Lösungen von $MnSO_4$ und Na_2SO_3 in der Siedehitze einen rosafarbenen Niederschlag, der bei 100° getrocknet der Zusammensetzung $5\,MnSO_3 \cdot 2\,Mn(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ entsprach. Bei Anwendung von 0,1 normalen Lösungen wurde in ähnlicher Weise ein Niederschlag von der Zusammensetzung $5\,MnSO_3 \cdot 2\,Mn(OH)_2 \cdot 11\,H_2O$ erhalten. Ob diese Zusammensetzungen chemischen Individuen entsprechen, bleibt noch zu beweisen*).

Mit den Sulfiten von Na, K und NH_4 bildet $MnSO_3$ auch charakterisierte Manganodoppelsulfite.

Natriummanganosulfit[705]), $Na_2Mn(SO_3)_2 \cdot H_2O$. Man läßt zu einer in der Kälte gesättigten und etwas bisulfithaltigen, auf 80° erhitzten Natriumsulfitlösung eine 20 proz. $MnCl_2$-Lösung hinzufließen, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr leicht auflöst. Die Lösung wird heiß erhalten und scheidet nach kurzer Zeit das Doppelsalz in Form von monoklinen Prismen aus. Es muß noch heiß auf Tonplatten getrocknet werden, weil es durch kalte Mutterlauge zersetzt wird. Das Doppelsalz zeigt die Eigentümlichkeit, daß es bei der Einwirkung von siedendem Wasser seine Kristallform unverändert behält und nur wenig von seinem Na_2SO_3-Gehalt abgibt, während es durch kaltes Wasser in einigen Minuten vollständig zersetzt wird. Unter dem Mikroskop kann man die Zersetzung verfolgen und sehen, wie sich Kristalle von $MnSO_3 \cdot 3\,H_2O$ bilden. Das Doppelsulfit verliert sein Kristallwasser erst über 150°, ähnlich wie das Sulfit $MnSO_3 \cdot H_2O$.

Bei Anwendung von verdünnterer Natriumsulfitlösung erhält man statt des angegebenen ein manganreicheres, gut kristallisiertes Doppelsulfit $4\,MnSO_3 \cdot Na_2SO_3$. Er wird von kaltem Wasser kaum zersetzt; siedendes Wasser entzieht ihm beim Auswaschen einen kleinen Teil seines Na_2SO_3-Gehalts.

Kaliummanganosulfite[705]). In einer 15 bis 20 proz., mit SO_2 gesättigten Kaliumsulfitlösung werden 3 bis 4 Proz. $MnSO_3$ aufgelöst und die Lösung über ein Absorptionsmittel für SO_2 gestellt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Doppelsalz $K_2Mn(SO_3)_2$ in Form hexagonaler Tafeln ab. Die Mutterlauge scheidet beim Einengen auf dem Wasserbade manchmal eine weitere Menge des Salzes in Form von regelmäßigen sechsästigen Sternen, in anderen Fällen ein zweites Doppelsulfit von der Formel $K_2Mn_2(SO_3)_3$ ab. Letzteres Salz kristallisiert in langen, feinen, vierseitigen Nadeln, die dem orthorhombischen oder dem monoklinen System angehören.

Die beiden Kaliumdoppelsulfite sind schwach rosa gefärbt; sie oxydieren sich an der Luft um so rascher, je feuchter diese ist. Die Verbindung $K_2Mn(SO_3)_2$

*) Die im Handbuch Gmelin-Kraut III, 2, S. 279 befindlichen Angaben über ein basisches Sulfit von der Formel $2\,MnSO_3 \cdot Mn(OH)_2 \cdot 2\,H_2O$ beruhen auf einer Verwechslung; sie beziehen sich auf ein basisches Sulfat.

ist gegen Wasser sehr beständig, sie kann mit kaltem Wasser gewaschen werden; erst nach langer Berührung mit Wasser zeigen die Kristalle eine schwache Korrosion der Kanten. Auch warmes Wasser wirkt nur langsam.

Ammoniummanganosulfit, $(NH_4)_2Mn(SO_3)_2$ [706]. Die Mischung der mit SO_2 gesättigten Lösung der einzelnen Sulfite wird auf dem Wasserbad eingedunstet; es scheiden sich perlmutterglänzende, regelmäßig hexagonale Tafeln ab, denen manchmal sechsseitige Prismen, die sich unter einem Winkel von 60° schneiden, beigemischt sind.

Das Salz widersteht der Oxydation besser als die entsprechenden Kalium- und Natriumsalze. Es kann bis 180° ohne Gewichtsverlust erhitzt werden, während das neutrale Ammoniumsulfit sich schon unterhalb von 66° verändert. Mit kaltem Wasser gewaschen, verliert es nur Spuren von Ammoniumsulfit. Beim Erhitzen unter Luftabschluß entwickeln sich zuerst etwas NH_3, dann Ammoniumbisulfit, endlich SO_2; der Rückstand besteht aus MnO mit wenig MnS. Beim Erhitzen an der Luft hinterbleibt Mn_3O_4.

Manganodithionat, MnS_2O_6 [707 bis 712]. Schwefeldioxyd wirkt auf in kaltem Wasser suspendiertes Mangandioxyd ein, indem unter beträchtlicher Wärmeentwicklung teils Manganodithionat, teils Manganosulfat gebildet wird.

Die Menge des entstehenden Sulfats (das sich auch bei Luftabschluß bildet) läßt sich auf ein Minimum herabdrücken, wenn man die Reaktion bei niedriger Temperatur ausführt, obwohl nach Thomsen die Bildung von $MnSO_4$ aus MnO_2 und SO_2 eine um 13640 cal größere Wärmemenge erzeugt als die von MnS_2O_6.

Über den Mechanismus der Bildung des Manganodithionats bestehen verschiedene Ansichten.

Die einfachste Annahme, daß die schweflige Säure sich an Mangandioxyd unter vorübergehender Bildung des Sulfits des vierwertigen Mangans anlagert und dieses sich weiter in Manganodithionat umlagert

$$MnO_2 + 2H_2SO_3 \rightarrow Mn^{IV}(SO_3)_2 + 2H_2O \rightarrow Mn^{II}S_2O_6 + 2H_2O,$$

wird, da sie das Entstehen von Manganosulfat nicht berücksichtigt, von J. Meyer [704,710] als wenig wahrscheinlich betrachtet.

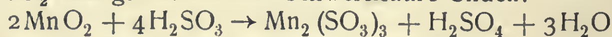
Aus demselben Grund ist die Formulierung:

$$MnO_2 + 2H_2SO_3 \rightarrow MnO + H_2S_2O_6 + H_2O \rightarrow MnS_2O_6 + 2H_2O$$

unzureichend.

Die Vermutung Antonys [711], daß das Dithionat durch Anlagerung von schwefliger Säure an Metallsulfat oder von Schwefelsäure an Sulfit entsteht, ist für den Fall des Manganosalzes durch das Experiment nicht bestätigt worden.

Meyer nimmt intermediäre Entstehung von Manganisulfit an; ähnlich wie aus MnO_2 und HCl Manganichlorid neben Chlor entsteht, so soll sich aus MnO_2 und SO_2 Manganisulfit und Schwefelsäure bilden:



$$2MnO_2 + 4H_2SO_3 \rightarrow Mn_2(SO_3)_3 + H_2SO_4 + 3H_2O$$



$$Mn_2(SO_3)_3 \rightarrow MnS_2O_6 + MnSO_3$$



$$MnSO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2SO_3.$$

Versuche, das intermediär auftretende Manganisulfit zu isolieren, blieben indessen erfolglos. Auch sollte, wenn die Reaktion sich wirklich nach dem obigen Schema vollzöge, für jedes Mol Dithionat ein Mol $MnSO_4$ entstehen, während Marino [712] fand, daß die Menge des gebildeten Manganosulfats bei niedriger Temperatur im Vergleich zum gebildeten Dithionat weit weniger als einem Mol entspricht.

Marino schließt aus seinen Versuchen, daß die Reaktion in der Hauptsache nach dem einfachen Schema:



$$MnO_2 + 2SO_2 \rightarrow MnS_2O_6$$

vor sich geht, da die Menge des gefundenen Dithionats sich in hohem Maße der nach dieser Gleichung berechneten nähert. Marino stellte ferner fest:

1. MnO_2 wirkt nicht oxydierend auf das Dithionat ein; auch nach 20 Stunden wurde keine Spur H_2SO_4 gebildet.

2. Ganz trocknes MnO_2 oxydiert SO_2 mäßig schnell, ist es aber feucht und frisch dargestellt, so erfolgt die Oxydation augenblicklich.

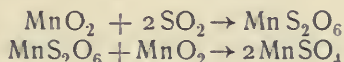
3. Auf ein Gemisch von MnO_2 und MnS_2O_6 wirken schon Spuren von schwefliger Säure unter Sulfatbildung ein.

Daraus ist zu schließen, daß der an sich nicht merklich ablaufende Vorgang



$$MnS_2O_6 + MnO_2 \rightarrow 2MnSO_4$$

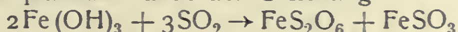
durch die Reaktion zwischen MeO_2 und SO_2 eingeleitet, induziert wird. Die Reaktionen



$$MnO_2 + 2SO_2 \rightarrow MnS_2O_6$$
$$MnS_2O_6 + MnO_2 \rightarrow 2MnSO_4$$

zeigen die typischen Merkmale für einen Vorgang chemischer Induktion[713,714]. Der Aktor ist ein Oxydationsmittel (MnO_2), der Induktor (SO_2) und der Akzeptor (MnS_2O_6) sind Reduktionsmittel. Daher werden auf das Mengenverhältnis zwischen $MnSO_4$ und MnS_2O_6 nur diejenigen Faktoren einen erheblichen Einfluß haben, die den Induktionsfaktor $(MnS_2O_6):(SO_2)$ ändern. Es wird verständlich, daß die Sulfatbildung auch bei Luftabschluß erfolgt, und ebenso, weshalb die Menge des Sulfats mit der Erhöhung der Temperatur ansteigt; offenbar wird die Geschwindigkeit der induzierten Reaktion gesteigert.

Interessant ist die Bildung von Dithionaten aus dreiwertigen Metallhydroxyden und SO_2, die Carpenter[715]) beobachtet hat. Während Ferrihydroxyd und SO_2 fast quantitativ nach der Gleichung



$$2Fe(OH)_3 + 3SO_2 \rightarrow FeS_2O_6 + FeSO_3$$

reagieren, fand Carpenter, daß bei Anwendung von $Mn(OH)_3$ nur eine Ausbeute von etwa 75 Proz. und bei Anwendung von $Co(OH)_3$ eine solche von nur 25 Proz. erreicht wird. Nickelihydroxyd liefert gar kein Dithionat.

Manganodithionat läßt sich natürlich auch aus $MnSO_4$ und BaS_2O_6 darstellen. Etwa im Überschuß vorhandenes $MnSO_4$ läßt sich durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser entfernen.

Man kennt zwei Hydrate des Manganodithionats: $MnS_2O_6 \cdot 3H_2O$ wurde von Kraut[716]) beim Verdunstenlassen der Lösung erhalten. Rhombische Kristalle mit einem dem $Na_2S_2O_6$ ähnlichen Habitus (Guthe).

$MnS_2O_6 \cdot 6H_2O$ bildet rosafarbene, trikline, zerfließliche Kristalle[717]) vom spezifischen Gewicht 1,757 (Topsoë).

Beim Erhitzen geht Manganodithionat vollständig in $MnSO_4$ über.

Thermochemische Werte nach Thomsen:

Bildungswärme:		$(Mn, O_2, 2SO_2, 6H_2O)$	188 600 cal
„		$(Mn, S, 3O_2, 6H_2O)$	330 800 „
„ (in Lösung)		$(MnO_2 \cdot H_2O, 2SO_2 aq)$	54 910 „
Lösungswärme von		$MnS_2O_6 \cdot 6H_2O$ in $400H_2O$	— 1930 „
Neutralisationswärme		$(Mn(OH)_2, H_2S_2O_6 aq)$	22 800 „.

Ammoniummanganodithionat scheidet sich aus der gemischten

Lösung der beiden Einzelsalze in ziemlich großen, schwach rötlichen, monoklinen Kristallen ab[718,719]). Es soll die Zusammensetzung $9(NH_4)_2S_2O_6 \cdot 2MnS_2O_6 \cdot 16,5H_2O$ besitzen. Fock, der die analogen isomorphen Verbindungen von Zn, Cd, Fe, Ni, Co kristallographisch untersucht hat, bemerkt, daß einzelne dieser Verbindungen eine konstante Zusammensetzung zu besitzen scheinen, andere dagegen nicht.

Manganosulfat. Vorkommen. Manganosulfat kommt in der Natur vor als Mallardit $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, als Szmikit $MnSO_4 \cdot H_2O$, gemischt mit Magnesiumsulfat als Fauserit, mit Aluminiumsulfat als Apjohnit und Dietrichit, endlich gemischt mit anderen Sulfaten, z. B. mit denen des Eisens und des Zinks.

Bildung und Darstellung. Manganosulfat bildet sich auf vielerlei Wegen, so durch Behandeln des Metalls, des Oxyduls, des Hydroxyds, des Carbonats, des Sulfids, der Manganosalze flüchtiger Säuren mit Schwefelsäure. Auch die höheren Oxyde des Mangans und die sich daraus ableitenden Salze flüchtiger Säuren geben beim Eindampfen mit konzentrierter Schwefelsäure Manganosulfat.

Dargestellt wird es gewöhnlich aus natürlichem Braunstein. Dieser wird zuvor durch verdünnte HNO_3 von Calcium- und Magnesiumcarbonat befreit, dann mit dem gleichen Gewicht konzentrierter H_2SO_4 erhitzt und zuletzt eine Stunde lang geglüht, um das vorhandene Eisen- und Kupfersulfat größtenteils zu zersetzen. Das Manganosulfat wird darauf mit Wasser ausgezogen [294]). Die Schwefelsäure kann auch durch Eisenvitriol ersetzt werden. Brunner[60]) empfiehlt zuerst durch Glühen von Braunstein mit Schwefel und Kohle MnS darzustellen und dies dann mit verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen. Das Dioxyd kann auch zunächst mit Kohle zu MnO reduziert und letzteres durch H_2SO_4 gelöst werden.

Wendet man eines dieser Verfahren an, so erhält man stets eine unreine Manganosulfatlösung, die gereinigt werden muß. Die Tatsache, daß Manganosulfat auf Rotglut erhitzt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden, während Eisen-, Kupfer- und Nickelsulfat zersetzt werden, erleichtert die Reinigung. Die zu reinigende Lösung wird ferner bei Anwesenheit von Erdalkalicarbonaten oder von $MnCO_3$ oder auch von MnS mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei das Mangan nicht gefällt wird, während Cu, Fe, Ni, Co vollständig abgeschieden werden[298,301,650]). Mangansulfatlösungen, die kleine Mengen Eisen enthalten, reinigen sich von selbst, indem beim Stehen sich sämtliches Eisen in Form eines braunen Niederschlags abscheidet[389]).

Aus der schließlich erhaltenen Lösung lassen sich durch Eindampfen die verschiedenen Hydrate des Sulfats erhalten, die bei 280° ihr Kristallwasser vollkommen verlieren.

Wasserfreies Manganosulfat, $MnSO_4$, stellt eine fast weiße Masse dar, von bitterem metallischem Geschmacke. Über seine Dichte liegen verschiedene, wenig übereinstimmende Angaben vor: 3,386 (Playfair), 3,1 (Bödeker), 3,246 (Pettersson), 2,954 bei 4° (Schröder[720])), 3,282 (Thorpe und Watts[721])).

Spezifische Wärme 0,182 zwischen 21° und 100°.
Bildungswärme: (Mn, S, O_4) 249900 cal (Thomsen),
249500 cal (Berthelot),
(Mn, O_2, SO_2) 178800 cal (Thomsen).

Lösungswärme: ($MnSO_4 + 400 H_2O$) — 13790 cal (Thomsen) (vgl. f. S.).

$MnSO_4$ absorbiert begierig Wasser, mit dem es zu Hydraten erhärtet (s. w. u.). Ebenso absorbiert es gasförmiges Ammoniak (s. w. u.), ist aber in flüssigem Ammoniak unlöslich[406]). Ebenfalls unlöslich ist es in absolutem Alkohol[295]) und in Aceton[723]). Über Lumineszenz von festen Lösungen des $MnSO_4$ siehe[308, 309, 310, 724, 725]).

Wasserfreies $MnSO_4$ schmilzt bei 700° unverändert; beim Erhitzen auf höhere Temperaturen erleidet es Zersetzung. Bei 860° beobachtet man eine Umwandlungstemperatur und bei etwa 1030° erreicht die Gesamttension von SO_3, SO_2, O_2 den Betrag von etwa einer Atmosphäre[726]). Der Glührückstand besteht aus Mn_3O_4. Beim Erhitzen mit Kohle bildet sich zuerst Oxysulfid, dann Oxydul. Wasserstoff und Kohlenoxyd wirken ähnlich[595, 606]), Mit Schwefel, im Wasserstoffstrom oder allein erhitzt, bildet es Sulfid[727]). Beim Erhitzen im NH_3-Strom bildet sich ein Gemenge von MnO und MnS. aber kein Nitrid[728]).

Manganosulfat und Wasser. Über die Löslichkeit von Manganosulfat in Wasser liegen zahlreiche Angaben vor[286, 493, 729 bis 735]), die nicht alle zuverlässig erscheinen, da auf die Natur der Bodenkörper und auf die Stabilität der Lösung nicht immer die nötige Rücksicht genommen wurde. Die zuverlässigsten Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt und durch die Fig. 12 graphisch dargestellt.

Löslichkeit von Manganosulfat in Wasser.

Temperatur	Bodenkörper	g $MnSO_4$ in 100 g H_2O	Diagramm	Beobachter
—3,35°	Eis	24	Kurve OA	Rüdorff
—7,5°	„	38,7	„ „	„
etwa **—10,5°**	Eis + $7 H_2O$	47,5	Punkt A	Cottrell
—10°	$7 H_2O$	48	Kurve AB	„
0°	„	53,2	„ „	„
5°	„	56,3	„ „	„
etwa **9°**	$7 H_2O + 5 H_2O$	59,3	Punkt B	„
(**14°**	$7 H_2O + 4 H_2O$	63,5	„ C)	„
15°	$5 H_2O$	61,1	Kurve BE	„
20°	„	62,8	„ „	„
(20°	$1 H_2O$	67,5	„ JE)	„
25°	$5 H_2O$	64,8	„ BE	„
etwa **27°**	$5 H_2O + 1 H_2O$	66	Punkt E	„
30°	$1 H_2O$	65	Kurve EG	„
(40°	$4 H_2O$	69	„ CD)	„
50°	$1 H_2O$	59,5	„ EG	„
70°	„	52	„ „	„
100°	„	33,2	„ „	„
115°	„	27,2	—	Étard
130°	„	15,7	—	„
140°	„	10,5	—	„

Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf labile Zustände. Die fettgedruckten Zahlen sind Umwandlungstemperaturen.

Die Angaben von Étard für Temperaturen oberhalb 100° sind sehr unregelmäßig; aus ihnen geht zwar eine Abnahme der Löslichkeit deutlich hervor, doch fallen sie nicht auf die Fortsetzung der Kurve EG des Diagramms, sondern mit der Zahl von Cottrell für 70° fast auf eine Gerade, die die

Temperaturachse oberhalb 160° trifft. Es könnte möglich sein, daß Cottrells Zahl für 100° etwas zu klein ausgefallen ist. Étard hat für die Löslichkeit (ausgedrückt als g Salz in 100 g Lösung) oberhalb 57 bis 150° die Beziehung:

$$s = 48{,}0 - 0{,}4585\,t$$

aufgestellt, nach der man für die Temperatur von 161° die Löslichkeit null extrapoliert. Er fand in der Tat, daß eine auf 180° erhitzte Mangansulfatlösung fast nichts gelöst enthält und daß die feste Phase aus hellrosafarbenem porzellanähnlichem $MnSO_4 \cdot H_2O$ besteht. Die Angabe, die man in manchen Handbüchern findet, dieses Hydrat sei oberhalb 117° unbeständig, ist daher nicht richtig.

Nach dem Löslichkeitsdiagramm bildet Manganosulfat mit Wasser nur vier Hydrate: Zwischen dem kryohydratischen Punkt bei — 10,5° und + 9° ein monoklines Heptahydrat, zwischen 9° und 26° das dem gewöhnlichen

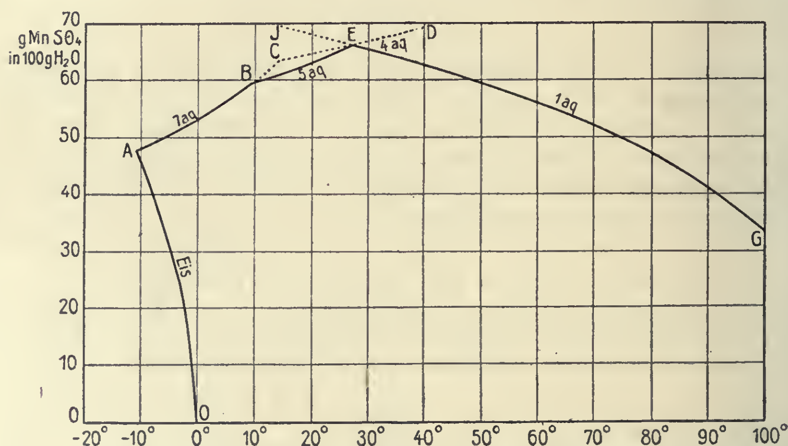


Fig. 12. Löslichkeit der Hydrate des Manganosulfats in Wasser und Gefrierpunktskurve von Manganosulfatlösungen.

Kupfervitriol isomorphe, trikline Pentahydrat, dann ein rhombisches Tetrahydrat, das aber nur in einem sehr kleinen Temperaturintervall, kleiner als ein Grad, stabil zu sein scheint, und schließlich das Monohydrat.

Hydrate mit 6, 3 und 2 Molen Wasser, die ebenfalls beschrieben wurden, scheinen nicht zu existieren, was auch Schieber[736]) aus seinen Versuchen über die Verwitterung der Hydrate und über die Wasserentziehung aus ihnen durch Alkohol gefolgert hat.

Thomsen hat folgende Bestimmungen der Lösungswärme für Manganosulfat verschiedenen Wassergehalts ausgeführt:

$MnSO_4$			13790 cal
$MnSO_4$	+ 1,050	H_2O	7726 „
„	+ 1,960	„	6305 „
„	+ 2,998	„	4156 „
„	+ 3,912	„	2454 „
„	+ 5	„	40 „

Die von Thomsen hieraus berechneten Hydratationswärmen sind nicht zutreffend, da er z. T. falsche Hydrattypen annahm. Auch eine Neuberech-

nung der Thomsenschen Zahlen durch Jorissen[737]) führt nicht zu eindeutigen Ergebnissen.

Für die Dissoziationsspannung der Hydrate fand Lescoeur[738]):

	bei 20°	bei 60°
Gesättigte Lösung	11,3 mm	162 mm
Trockenes Salz	—	150—159 „
$MnSO_4 \cdot 4{,}55\ H_2O$	11,5 „	—
„ · 1,9 „	11,2 „	—
„ · 1,15 „	10,8 „	—
„ · 1,05 „	3,9 „	—
„ · 1 „	3,0 „	28 „

Der nach dem Erhitzen auf 160° zurückbleibende Rückstand zeigt keine wesentliche Dampftension. Die Zahlen, welche Lescoeur für 20° erhalten hat, scheinen wenig genau zu sein oder bedürfen noch der Aufklärung. Berücksichtigt man die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen, so hätte man für Wassergehalte zwischen $5 H_2O$ und $1 H_2O$ eine konstante Spannung erwarten sollen, während dies nicht der Fall ist.

Auch neuere Versuchsergebnisse von Bolte[738a]) sind nicht ohne weiteres mit denen der Löslichkeitsbestimmungen zu vereinigen, und zwar ergaben sich auch hier Abweichungen für die wasserärmeren Kristalle. Bolte fand, daß die Dissoziationsspannung des Heptahydrats bei 14,75° 10,55 mm Hg beträgt und konstant bleibt, bis das Salz 2 Mol Wasser verloren hat. Die Tension sinkt alsdann auf 9,20 mm herab, und bleibt von neuem konstant, bis die Salzmasse einen dem Dihydrat entsprechenden Wassergehalt aufweist. Die Tension des Dihydrats war bei 14,75° nur sehr klein; bei Erhöhung der Temperatur auf 20,01° wurde eine Spannung von 3,48 mm beobachtet, die sich konstant erhielt, bis der Wassergehalt einem halben Mol entsprach. Die Dissoziationsspannung dieses letzten Wassers erwies sich unmeßbar klein. Danach hätte man ein Hepta-, ein Penta-, ein Bi- und ein Halbhydrat des Mangansulfats anzunehmen. Wie die Ergebnisse der Löslichkeits- und der Tensionsbestimmungen in Einklang zu bringen sind, kann man noch nicht sagen.

Das Monohydrat $MnSO_4 \cdot H_2O$ wird durch Entwässerung des Pentahydrats erhalten, nach Graham[739]) bei etwa 200°, nach Pettersson bei 150°, während nach Thorpe und Watts[721]) schon Erhitzen auf 100° genügt (siehe auch [736])). Das Monohydrat fällt beim Mischen der kalt gesättigten Lösung mit einem gleichen Volum konzentrierter H_2SO_4 aus (Lescoeur[738]), Wyrouboff[740])), ferner aus sehr konzentrierten Lösungen beim Erwärmen[732]) oder auf Zusatz von Alkohol. Auch beim Behandeln des Tetrahydrats mit siedendem Alkohol[733]) bildet es sich. Die Umwandlungstemperatur von Penta- in Monohydrat liegt bei etwa 27°, d. h. das Monohydrat ist in Berührung mit $MnSO_4$-Lösung erst oberhalb 27° beständig. Nach Étard bildet es porzellanähnliche Platten, nach anderen ein rötlich gelbes Pulver von der Dichte 2,845 (Thorpe und Watts).

Die Dichte des natürlichen Monohydrats, des Szmikits, welcher rötlichweiße, stalaktitische Knollen bildet, soll nach Schröckinger[741]) höher sein als die des künstlichen, und zwar 3,15.

Bildungswärme $(Mn, O_2, SO_2, H_2O) = 184\,770$ cal (Thomsen).

Das Tetrahydrat $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ ist wie viele andere Salze mit 4 Molen Wasser dimorph. Die gewöhnliche monokline Modifikation wird am einfachsten beim Hinzufügen von starkem Alkohol zu einer kalt gesättigten Lösung erhalten. Beim Verdunsten einer Lösung zwischen 35⁰ und 40⁰ scheiden sich große, hellrosa gefärbte, monokline Prismen ab[717]), die wegen der nur geringen Neigung der Prismaachse orthorhombisch erscheinen. Es verwittert langsam an der Luft und zerfällt schließlich zu Pulver. Der Wasserverlust bei gewöhnlicher Temperatur entspricht etwa 80 Proz. seines Wassergehalts. Linebarger[742]) hat die Dissoziationsspannung des Salzes aus der Depression des Siedepunkts des Äthers zu 33,8 mm ermittelt.

Dichte 2,103 nach Thorpe und Watts; 2,107 bei 4^0 nach Gerlach[743]).

Nach Schieber[736]) scheiden sich beim Eindunsten der Lösung bei 25 bis 30^0 rhombische Prismen ab.

Das Pentahydrat $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, auch Manganvitriol genannt, ist zwischen 9^0 und 26^0 in Berührung mit der gesättigten Lösung beständig. Es kristallisiert daher freiwillig bei gewöhnlicher Temperatur aus wässerigen Lösungen[615,717]). Brandes[286]) hat das Salz durch Behandeln des Heptahydrats mit starkem Alhohol erhalten[744]).

Schon Mitscherlich hat den Isomorphismus des Salzes mit dem Kupfervitriol konstatiert; die Kristalle sind asymmetrisch. Doch erhält man nach Meyer[745]) in einem magnetischen Felde rhomboedrische Tafeln. Dichte nach Andreae[746]) 2,1006 bei $14,5^0$. Schmelzpunkt 54^0 (Tilden). Spezifische Wärme 0,338 (Pape[722])); 0,323 zwischen 17 und 46^0 (Kopp[747])). Bildungswärme $(Mn, O_2, SO_2, 5H_2O) = 192540$ cal (Thomsen).

Nach Müller-Erzbach[491,748]) werden von den fünf Molen Wasser drei leicht, das vierte erst bei 105^0 abgespalten (was auf die Existenz eines Dihydrats hinweisen würde); das letzte Mol ist noch fester gebunden (siehe auch[738a])). Die Dampftension beträgt bei 21^0 13,4 mm (Hollmann[749])). Bolte[738a]) hat die Dampftension (Zusammensetzung der angewandten z. T. entwässerten Kristalle: $MnSO_4 \cdot 4,39\ H_2O$) bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die erhaltenen Zahlen sind in folgender Tabelle nebst deren Verhältnis zu den zugehörigen Dampftensionen von Wasser, den sog. „relativen Dampfspannungen", zusammengestellt:

Temperatur	Tension in mm Hg	Relative Dampfspannung	Temperatur	Tension in mm Hg	Relative Dampfspannung
9^0	5,63	0,6586	$15,0^0$	9,42	0,7435
$10,0^0$	6,18	0,6761	$15,8^0$	9,95	0,7459
$10,5^0$	6,48	0,6858	$16,0^0$	10,10	0,7476
$11,0^0$	6,80	0,6962	$16,5^0$	10,47	0,7505
$11,6^0$	7,17	0,7057	$17,0^0$	10,81	0,7507
$12,0^0$	7,41	0,7105	$18,0^0$	11,53	0,7521
$12,5^0$	7,72	0,7162	$18,7^0$	12,03	0,7509
$13,0^0$	8,06	0,7235	$19,0^0$	12,21	0,7482
$14,0^0$	8,74	0,7357	$20,0^0$	12,94	0,7454
$14,7^0$	9,20	0,7401			

Die danach gezeichneten Dampfspannungskurven des Pentahydrats und des Wassers laufen bei niedrigen Temperaturen fast parallel; ungefähr von

18° an nimmt aber die Maximaltension des reinen Wassers schneller zu, während die Kurve für $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ fast eine gerade Linie ist.

$MnSO_4 \cdot 7H_2O$ ist dimorph: rhombisch und monoklin. Die natürliche Form, der Mallardit, der in der Silbergrube von Lucki-Boy in den Vereinigten Staaten von Amerika gefunden wurde, ist monoklin. Er ist wahrscheinlich durch Oxydation des Sulfids entstanden und stellt kleine, prismatische, abgeplattete, faserige Massen dar, die fast farblos und durchsichtig sind; an der Luft wird er bald trübe und wandelt sich in das Pentahydrat um[750]). Künstlich erhält man das Heptahydrat aus der gesättigten Lösung zwischen — 10,5° und + 9°. Nach Hollmann[751]) liegt die Spaltungstemperatur bei + 10°. Durchsichtige, blaßrote Kristalle von der Form des Eisenvitriols. Die Wassertension der Kristalle beträgt bei 14,75° 10,55 mm Hg[738a]). In Mischkristallen z. B. mit $ZnSO_4$ (s. w. u.) tritt es rhombisch auf.

Über angebliche Hydrate mit:

$2H_2O$ siehe[286, 721, 733, 736]),

$3H_2O$ siehe[286, 615, 721, 733, 736, 739]),

$6H_2O$ siehe[286, 752]). Es sei hier bemerkt, daß monokline Mischkristalle von $MnSO_4$ und $ZnSO_4$ mit $6H_2O$ erhalten werden können.

Wässerige Lösung. Die wässerigen Lösungen von $MnSO_4$ sind beständig; nur wenn sie ganz verdünnt sind, oxydieren sie sich langsam an der Luft und scheiden etwas braunes Oxyd ab.

Für die Dichte liegen folgende Angaben vor:

Proz. $MnSO_4$:	5	10	15	20	25	30
$D_{15/15}$:	1,050	1,1035	1,1605	1,2215	1,2870	1,3575[753]).
Daraus wurde das molekulare Lösungsvolumen berechnet zu:	7,2	9,4	11,8	14,1	16,3	18,4[754]).

Eine Lösung von 30,819 Proz. $MnSO_4$ hat eine Dichte D_4^{16} von 1,36267[756]).

Für verdünnte Lösungen hat man[755]):

Proz. $MnSO_4$	$D^{18}/_4$	Proz. $MnSO_4$	$D^{18}/_4$
0,116	0,99982	0,573	1,00431
0,200	1,00065	0,708	1,00566
0,288	1,00151	0,836	1,00685
0,420	1,00278	1,061	1,00915

Nach Fouqué:

g Salz in 100 g H_2O	Dichte bei 0°	Dichte bei 11°
0,79	1,0072	1,0070
3,68	1,0311	1,0307
8,52	1,0776	1,0760.

Die Dichte und spezifische Zähigkeit von Manganosulfatlösungen bei 25° beträgt nach Wagner[304]):

Äqu. in 1 l	$D^{25}/_4$	Spez. Zähigkeit
1	1,0728	1,3640
0,5	1,0365	1,1690
0,25	1,0179	1,0761
0,125	1,0087	1,0366
0,0625	1,0041	1,0158

Die Kapillarsteighöhe einer äquivalent-normalen Lösung in einem Rohr von 1/2 mm Durchmesser bei 15° wurde zu 57,3 mm gefunden[462].

Die Oberflächenspannung[757] von $MnSO_4$-Lösungen (α), ausgedrückt in mg/mm, beträgt bei 18°:

n	0	0,0625	0,125	0,25	0,5	1,0 Äqu./l
α	7,557	7,583	7,608	7,658	7,720	7,845.

Die Zahlen gehorchen der Interpolationsformel $\alpha = 7{,}557 + 0{,}163$ n.

Über Diffusion einer $MnSO_4$-Lösung siehe[465], über Diffusion gemischter Lösungen von $MnSO_4$ mit $MgSO_4$ oder mit Na_2SO_4 siehe Marignac[758].

Die Gefrierpunktserniedrigung wässeriger $MnSO_4$-Lösungen wurde von Jones und Getman[455] untersucht:

Mol/Liter	Beob. Erniedrigung	Mol. Erniedrigung
0,08	0,194°	2,43
0,16	0,354°	2,21
0,25	0,510°	2,04
0,33	0,676°	2,05
0,41	0,792°	1,93
0,82	1,556°	1,90
0,98	1,898°	1,94
1,31	2,701°	2,06
1,64	3,668°	2,29

Hiermit stimmen die Bestimmungen von Kahlenberg[759] nahe überein:

Mol/1000 g H_2O	0,1285	0,3389	0,7176	1,229
Gefrierpunkt	—0,293°	—0,687°	—1,399°	—2,591°
Mol. Erniedrigung	2,28°	2,03°	1,95°	2,11°

Die Werte für die molare Gefrierpunktserniedrigung weisen auf eine verhältnismäßig geringe Ionisation selbst in verdünnter Lösung hin, wie sie auch bei anderen Salzen zweiwertiger Kationen mit zweiwertigen Anionen beobachtet wird; für die 0,08 molare Lösung würde sich nach der üblichen Rechnungsart der Dissoziationsgrad nur zu etwa 30 Proz. ergeben. Daß von einer gewissen Konzentration an die berechnete molare Depression wieder zunimmt, ist die allgemeine Regel, die von Jones auf Hydratation, von anderen auf die beschränkte Gültigkeit der Gesetze der verdünnten Lösungen zurückgeführt wird.

Auch die Siedepunktserhöhung wurde von Kahlenberg[759] bestimmt:

Mol/1000 g H_2O	0,246	0,472	0,957	1,602
Siedepunktserhöhung	0,114°	0,193°	0,373°	0,678°
Mol. Erhöhung	0,46°	0,41°	0,39°	0,423°

Die molare Siedepunktserhöhung berechnet sich bereits in der 1/4 molaren Lösung kleiner als der Normalwert 0,52 — ein Zeichen, daß in der Nähe von 100° schon bei dieser Konzentration die bei Sulfaten stets vorhandene Neigung zur Selbstkomplexbildung mit der dadurch hervorgerufenen Verringerung der Molekelzahl die durch die Ionisation erzeugte Vermehrung der Molekelzahl überwiegt.

Für die Siedetemperaturen konzentrierter $MnSO_4$-Lösungen gibt Gerlach[760] die folgenden Zahlen an:

Siedetemperatur:	100,5°	101°	101,5°	102°	102,4°
g Salz/100 g H_2O:	17,1	32,1	46,2	58,9	68,4 (Sättigung).

Gerlach sagt nichts über den Bodenkörper, welcher mit der bei 102,4^0 siedenden Lösung in Berührung war; aufgelöst wurde Tetrahydrat. Wenn man das Löslichkeitsdiagramm berücksichtigt, so muß man folgern, daß mehrere der untersuchten Lösungen nicht stabil waren.

Über die Tensionsverminderung des Wassers durch $MnSO_4$ in verschiedener Konzentration und bei verschiedenen Temperaturen hat Tammann[460,761]) genaue Messungen angestellt. Für 100^0 berechnet sich aus seinen Ergebnissen:

Mol $MnSO_4$/1000 g H_2O	0,5	1	2
Tensionsverminderung	6,0	10,5	21 mm Hg.

Für die spezifische Wärme verschieden konzentrierter $MnSO_4$-Lösungen zwischen 19 und 51^0 fand Marignac[458]):

$MnSO_4 + 50H_2O$	(14,4 Proz.)	0,8440
„ $+ 100H_2O$	(8,7 Proz.)	0,9125
„ $+ 200H_2O$	(4 Proz.)	0,9529.

Nach Pagliani[762]) läßt sich die Molekularwärme für $MnSO_4 + nH_2O$ durch den Ausdruck $81 + 18\,(n - 5)$ wiedergeben.

Thermochemische Werte: Bei der Verdünnung einer Lösung von $MnSO_4 + 20H_2O$ auf $MnSO_4 + nH_2O$ beobachtete Thomsen folgende Wärmetönungen:

n	50	100	200
cal	532	714	792

Bildungswärme der Lösung:

(Mn, S, O_4, aq) 263 700 cal (Thomsen); 263 200 cal (Berthelot).
(Mn, O, H_2SO_4, aq) 121 250 „ „
(Mn, H_2SO_4 aq) 52 900 „ „

Neutralisationswärme:
($Mn(OH)_2$, H_2SO_4 aq) 26 480 cal (Thomsen); 27 000 cal (Berthelot).

Die Brechungsexponenten n von $MnSO_4$-Lösungen bestimmten Jones und Getman[455]):

Mol/lit	n	Mol/lit	n
0,08	1,32750	0,82	1,34545
0,16	1,32965	0,98	1,34930
0,25	1,33150	1,31	1,35661
0,33	1,33362	1,64	1,36357
0,41	1,33575		

Die elektrische Leitfähigkeit wässeriger $MnSO_4$-Lösungen wurde von Klein[763]) bei 18^0 nebst ihrer Temperaturabhängigkeit gemessen:

Äquivalent/lit.	$\varkappa_{18}$	Λ	$\frac{1}{\varkappa_{18^0}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22}$
0,689	0,0190	27,6	0,0221
1,476	0,0315	21,34	0,0216
2,034	0,0372	18,29	0,0216
3,231	0,0433	13,40	0,0223
4,257	0,0425	9,98	0,0242
5,213	0,0383	7,20	0,0265
6,639	0,0300	4,52	0,0294

Von Jones und Getman[455]) wurde die molare Leitfähigkeit bei 0° bestimmt:

v lit./Mol	Λ in Hg-Einheiten	v lit./Mol	Λ in Hg-Einheiten
12,5	52,78	1,22	26,29
6,25	44,48	1,02	23,70
4,00	38,35	0,76	19,50
3,03	35,65	0,61	16,20
2,50	34,25		

Auch diese Werte — von gleicher Größenordnung wie bei Sulfaten anderer zweiwertiger Metalle — deuten auf eine verhältnismäßig geringe elektrolytische Dissoziation.

Über die Änderung der Molarleitfähigkeiten mit der Temperatur geben Messungen von Winston und Jones[1391]) sowie von Hosford und Jones[1390]) Auskunft:

Winston und Jones:

v	Molarleitfähigkeit (in Hg-Einheiten) bei			
lit./Mol	0°	12,5°	25°	35°
4	37,3	51,8	67,2	79,1
8	44,1	61,4	79,8	94,1
32	59,7	83,5	109,3	129,7
128	79,5	111,7	147,2	176,1
512	98,0	138,8	184,6	222,7
1024	107,1	152,3	202,9	245,7
2048	116,2	165,3	221,3	268,3
4096	124,5	177,6	238,2	289,4

Hosford und Jones:

v	Molarleitfähigkeit (in Hg-Einheiten) bei		
lit./Mol	35°	50°	65°
4	78,0	88,0	108,3
8	92,6	112,8	130,0
32	128,5	156,4	181,8
128	166,7	204,1	241,9
512	219,4	277,5	338,7
2048	246,0	326,7	404,6

Die beiden Messungsreihen bei 35° stimmen namentlich bei höheren Verdünnungen schlecht miteinander überein, was vielleicht auf allmählich fortschreitende Hydrolyse zurückzuführen ist.

Für die elektromagnetische Rotation in wässeriger Lösung liegen folgende Angaben vor[472, 473, 756]):

Konzentration	Magn. Drehung Wasser = 1.	Spezif. Drehung	Molekulare Drehung
1/2 molar	1,14	—	—
17,136 g $MnSO_4$ in 100 ccm Lösung	1,02904	0,2317	1,9435
41,996 g „ „ 100 „ „ 30,819 g „ „ 100 g „	—	0,3075	2,579

Für die magnetische Suszeptibilität wurde gefunden[312, 470]):

Konzentration	Dichte	$\varkappa \times 10^6$
2 molar	—	+ 29,1
37,74 %	1,4165	+ 56,2
20,96 %	1,2193	+ 28,4
14,83 %	1,1476	+ 18,0

Die molekulare Suszeptibilität[313]), bezogen auf die des Wassers, ist 20190. Über die Abhängigkeit des Magnetismus von der Temperatur siehe[316, 764, 765]).

Elektrolyse. Nach Messungen von Haehnel über die Zersetzungsspannung von $MnSO_4$-Lösungen hat die Stromspannungskurve einen verwickelten Verlauf; sie besitzt drei Wendepunkte und zwischen dem zweiten und dritten Wendepunkt ein relatives Minimum, ähnlich wie das von M. Rose untersuchte Thallosulfat. Näheres siehe S. 829.

Die durch anodische Oxydation verdünnter $MnSO_4$-Lösungen gebildeten Elektrolysenprodukte wechseln nach Elbs und Frei[382 bis 384]) stark mit dem Säuregehalt der Lösung. Bei geringer Säurekonzentration bildet sich nur Mangandioxyd, bei einem größeren Gehalt tritt daneben eine Rotfärbung ein, bei Gegenwart einer noch größeren Säuremenge hört die MnO_2-Abscheidung gänzlich auf, indem alles Mangan mit intensiv dunkelroter Farbe in Lösung bleibt. Die Säuremenge, die die Bildung von MnO_2 gänzlich verhindert, konnte ziemlich genau bestimmt werden. Die MnO_2-Bildung erfolgt sekundär in der Lösung, da spektroskopisch festgestellt werden konnte, daß sich dicht an der Anode primär Übermangansäure bildet und diese dann, je nach dem Säure- und Manganosalzgehalt, Mangandioxyd (bezw. MnO_2-haltige Niederschläge) oder Manganisulfat bildet oder als solche in Lösung bleibt.

Die folgende Tabelle gibt die Menge von H_2SO_4 in Gramm an, die 100 ccm einer $MnSO_4$-Lösung vom angegebenen Gehalt enthalten müssen, damit sich MnO_2 weder an der Anode noch in der Lösung abscheidet. Bei den Versuchen wurde mit Pt-Anode und einer Stromdichte von 1 Amp./dm² gearbeitet.

$MnSO_4$ Mol im Liter	Gramm H_2SO_4 in 100 ccm Lösung, die die Bildung von MnO_2 verhindern		
	bei 16°	bei 60°	bei 80°
0,01	3,5	27,0	44,0
0,02	16,5	37,0	54,0
0,04	27,0	50,0	64,0
0,06	33,0	55,0	67,5
0,08	38,0	58,0	69,5
0,10	40,0	59,0	70,5
0,15	40,5	59,0	70,0
0,20	39,5	58,5	68,5
0,30	37,0	57,0	64,0
0,40	35,5	55,0	61,0
0,50	34,0	54,0	58,0
0,60	32,5	52,0	—
0,70	31,5	50,5	—
0,80	30,5	49,0	—
0,90	29,5	47,0	—
1,00	29,0	45,0	—

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Bildung von Übermangansäure durch niedrige Temperatur begünstigt wird. Hohe Konzentration an $MnSO_4$ fördert

die Entstehung von Manganisulfat; so z. B. enthielten die fünf letzten Lösungen der ersten Versuchsreihe bei 16° fast nur Manganisalz.

Bei Verwendung von Bleianoden tritt wesentliche $HMnO_4$-Bildung nur in ganz verdünnten $MnSO_4$-Lösungen ein, während konzentriertere Lösungen einen braunen Niederschlag oder Manganisulfat liefern.

Bei der Elektrolyse von stark schwefelsäurehaltigen $MnSO_4$-Lösungen bildet sich, wahrscheinlich ebenfalls durch Vermittlung von primär entstandener Übermangansäure, das Sulfat des vierwertigen Mangans (siehe S. 833 und 690).

Bei Anwendung von Zinkanoden tritt nach W. J. Müller[131]) selbst bei hohen Stromdichten keine Spur von Oxydation ein; dagegen wird Eisen schon bei geringer Stromdichte (0,01 Amp./cm^2) passiv, worauf MnO_2-Bildung erfolgt.

Katalytische Wirkungen. Bei Anwesenheit von $MnSO_4$ in Lösung wird vielfach ein Einfluß auf die Geschwindigkeit von Reaktionen beobachtet, so z. B. auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Weinsäure, der Oxalsäure, der Salzsäure durch MnO_4', ferner auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Oxalsäure im Licht, oder des Wasserstoffsuperoxyds in saurer Lösung, auf die Reaktion zwischen $K_2S_2O_8$ und KJ, u. a. m. Der beobachtete katalytische Einfluß ist aber wohl mehr eine Wirkung des $Mn^{··}$-Ions als des Salzes selbst. — Nach Long[479]) wirkt $MnSO_4$ invertierend auf Zuckerlösung ein. Quantitative Schlußfolgerungen über die Hydrolyse des Mangansalzes lassen sich aus dieser Inversionswirkung nicht ziehen, da die Bildung einer Komplexverbindung von Mangan und Zucker in das Hydrolysengleichgewicht störend eingreift.

Bezüglich des speziellen chemischen Verhaltens der wässerigen $MnSO_4$-Lösungen sei nur noch erwähnt, daß sie beim Kochen mit Schwefel oder Natriumthiosulfat nicht verändert werden[692]). Erst beim Erhitzen mit $Na_2S_2O_3$ unter Druck auf 140° bis 200° bildet sich etwas MnS[665]).

Lösungen von $MnSO_4$ in Äthylalkohol-Wasser-Mischungen. Die älteren Angaben[286, 295]) über die Löslichkeit des Manganosulfats in Wasser-Alkoholmischungen sind wahrscheinlich wenig zuverlässig, da nicht sicher ist, wie weit sie stabilen Zuständen entsprechen.

Fügt man zu einer wässerigen Lösung von $MnSO_4$ Äthylalkohol hinzu, so kann man unter gewissen Bedingungen die Bildung zweier flüssiger Schichten beobachten. Über diese Verhältnisse haben Schreinemakers und Deuß eingehende phasentheoretische Untersuchungen angestellt[770]).

Fig. 13 stellt die Ergebnisse schematisch dar. Für die Veranschaulichung der Zusammensetzung der Lösungen wurde entsprechend der Dreizahl der Komponenten (Wasser, Alkohol, Manganosulfat) die Darstellung im Dreiecksdiagramm gewählt. Die Punkte W und A stellen die reinen Komponenten Wasser und Alkohol dar; der $MnSO_4$-Eckpunkt, der nach oben zu denken ist, ist nicht mit eingezeichnet. Die Temperaturachse liegt senkrecht zur Ebene des Komponentendreiecks, verläuft also bei der gewählten perspektivischen Darstellung nach hinten. Man hat somit ein regelmäßiges dreiseitiges Prisma, in dessen Seitenebene $MnSO_4$-A-T die Löslichkeitskurve h l des wasserfreien $MnSO_4$ in reinem Alkohol liegt. Da die Löslichkeit fast null ist, so liegt die Kurve h l ganz in der Nähe der Kante AT des Prismas. In der Seitenebene $MnSO_4$-W-T liegt die Löslichkeitskurve a b c d des

$MnSO_4$ in Wasser, die Cottrell bestimmt hat, und zwar bedeutet ab die Löslichkeitskurve von $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, bc die von $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, cd die von $MnSO_4 \cdot H_2O$.

Die verschiedenen Gleichgewichte mehrerer Phasen werden durch Sättigungsflächen sowie deren Schnittkurven und Schnittpunkte dargestellt.

KuvK′v′u′ ist die Binodalfläche (B), welche die Gesamtheit der Zweischichtensysteme darstellt.

abuku′e ist die Sättigungsfläche des $MnSO_4 \cdot 7H_2O(7)$.

bcvu ist die Sättigungsfläche des $MnSO_4 \cdot 5H_2O(5)$ neben der alkoholärmeren gesättigten Lösung.

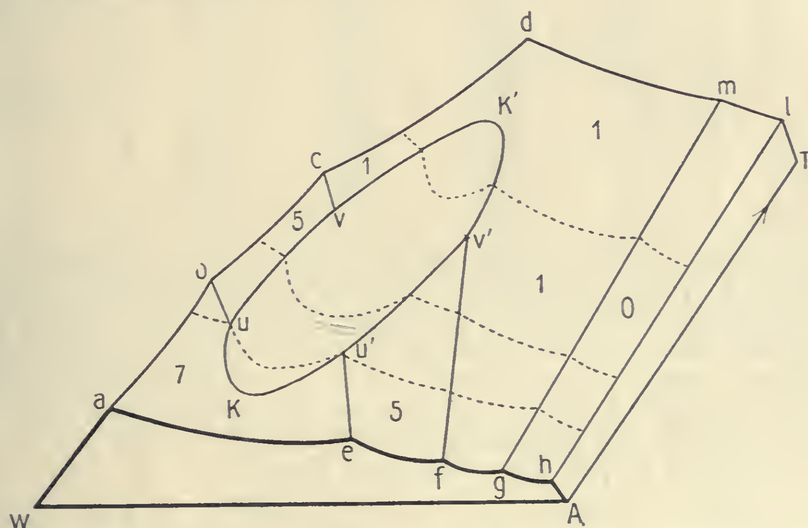


Fig. 13. Gleichgewicht zwischen Hydraten des Manganosulfats und Äthylalkohol-Wasser-Gemischen.

u′v′fe ist die Sättigungsfläche des $MnSO_4 \cdot 5H_2O(5)$ neben der alkoholreicheren gesättigten Lösung.

Ferner sind:

eu′ u. ub die Kurven gleichzeitiger Sättigung an $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ u. $MnSO_4 \cdot 5H_2O$,
fv′ „ ev „ „ „ „ „ $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ „ $MnSO_4 \cdot H_2O$,
gm „ „ „ „ „ $MnSO_4 \cdot H_2O$ „ $MnSO_4$.

Für jede Temperatur zwischen T_k und $T_u = T_{u'}$ gibt es ein gegenseitig und an festem Heptahydrat gesättigtes Flüssigkeitspaar; dasselbe gilt für das Pentahydrat zwischen $T_u = T_{u'}$ und $T_v = T_{v'}$ und für das Monohydrat zwischen $T_v = T_{v'}$ und $T_{k'}$. Es sind also:

Ku′ und Ku die Schichtungskurven von $MnSO_4 \cdot 7H_2O$,
uv „ u′v′ „ „ „ $MnSO_4 \cdot 5H_2O$,
vK′ „ v′K′ „ „ „ $MnSO_4 \cdot H_2O$.

In den Punkten u und u′ einerseits und v und v′ andererseits sind zwei Lösungen und zwei feste Hydrate im Gleichgewicht, und zwar im ersten Fall das Hepta- und das Pentahydrat, im zweiten das Penta- und das Monohydrat.

Die Temperaturen $T_k = 5{,}3^0$ und $T_{k'} = 43{,}5^0$ sind kritische Temperaturen:

nur oberhalb der ersten und unterhalb der zweiten kann Entmischung eintreten.

Die Zusammensetzungen der an festem Salz gesättigten konjugierten Flüssigkeiten, welche die Schichtungskurve KuvK′v′u′ bilden, sind in folgender Tabelle enthalten:

Temperatur	Alkoholärmere Schicht		Alkoholreichere Schicht		Festes Salz
	Alkohol Proz.	$MnSO_4$ Proz.	Alkohol Proz.	$MnSO_4$ Proz.	
10°	13,78	25,25	37,06	5,44	$MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$
15°	9,25	29,79	44,56	2,79	"
17,6°	8,53	30,88	47,11	2,22	"
21°	6,10	35,05	53,55	1,10	"
25°	6,81	33,72	53,09	1,23	"
30°	8,69	30,15	45,20	2,49	$MnSO_4 \cdot H_2O$
31°	8,47	30,10	43,90	2,74	"
35°	9,24	28,61	41,71	3,44	"
37°	11,03	26,47	38,26	4,84	"
41°	11,93	24,97	34,01	5,86	"
42°	13,57	23,09	32,37	6,89	"
43°	14,33	22,01	31,42	8,51	"

Verbindet man alle Punkte, welche die Zweiphasengleichgewichte einer einzelnen Temperatur darstellen, so erhält man Isothermen (in der Figur gestrichelt), die in allen Fällen aus mehreren Linien zusammengesetzt sind und deren Gestalt mit der Temperatur erheblich wechselt. So fehlt für alle Isothermen unterhalb $T_k = 5{,}3^0$ und oberhalb $T_{k'} = 43{,}5^0$ das den dazwischen liegenden Isothermen eigentümliche Ästepaar für die Gleichgewichte zweier flüssiger Phasen. Der Verlauf der Isothermen für die Temperaturen 25, 30 und 35° ist aus den folgenden Tabellen zu ersehen.

Sättigung von Alkohol-Wasser-Gemischen an Hydraten des Manganosulfats.

Temp.	Wasser Proz.	Alkohol Proz.	$MnSO_4$ Proz.	Fester Stoff	
35°	61,4	0	38,6	$MnSO_4 \cdot H_2O$	—
"	62,13	5,50	32,37	"	—
"	62,06	6,46	31,48	"	—
"	62,01	7,48	30,51	"	—
"	62,15	9,24	28,61	"	Gegenseitig gesättigtes Flüssigkeitspaar
"	54,85	41,71	3,44	"	
"	50,69	47,73	1,58	"	—
"	50,16	48,27	1,57	"	—
30°	61,4	0	38,6	$MnSO_4 \cdot H_2O$	—
"	61,43	2,26	36,31	"	—
"	61,25	5,09	33,66	"	—
"	60,78	5,96	33,26	"	—
"	61,16	8,69	30,15	"	Gegenseitig gesättigtes Flüssigkeitspaar
"	52,31	45,20	2,49	"	
"	44,83	54,19	0,98	"	—
"	30,95	68,97	0,08	"	—
"	9,19	90,80	0,01	"	—
25°	60,7	0	39,3	$MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$	—
"	59,47	6,81	33,72	"	Gegenseitig gesättigtes Flüssigkeitspaar
"	45,68	53,09	1,23	"	
"	42,05	57,39	0,56	"	—
"	23,30	76,70	0,0	$MnSO_4 \cdot H_2O$	—

Entmischung Manganosulfat enthaltender Alkohol-Wasser-Gemische.

Temp.	Alkoholärmere Schicht		Alkoholreichere Schicht		
	Alkohol Proz.	$MnSO_4$ Proz.	Alkohol Proz.	$MnSO_4$ Proz.	
35°	8,38	29,52	42,38	3,07	Metastabile Lösungen
"	9,24	28,61	41,71	3,44	Sättigung an $MnSO_4 \cdot H_2O$
"	10,75	26,33	36,89	5,19	—
"	15,09	21,85	30,06	9,03	—
30°	7,60	32,40	50,97	1,74	Metastabile Lösungen
"	8,69	30,15	45,20	2,49	Sättigung an $MnSO_4 \cdot H_2O$
"	10,46	27,58	40,71	3,93	—
"	11,86	25,75	37,54	5,20	—
"	16,18	20,86	29,89	9,64	—
25°	6,81	33,72	53,09	1,23	Sättigung an $MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$
"	8,48	31,51	49,76	1,83	—
"	15,02	22,61	32,75	8,01	—

Oberhalb $T_{k'} = 43{,}5^0$ können zwei flüssige Schichten nur in metastabilem Zustand nebeneinander auftreten. Solche metastabile Systeme werden leicht erhalten, wenn man bei 50⁰ einer $MnSO_4$-Lösung unter kräftigem Schütteln Alkohol hinzusetzt. Gewöhnlich scheidet sich darin kein festes Salz ab, so daß die Zusammensetzung der bei 50⁰ gegenseitig gesättigten metastabilen Lösungen bestimmt werden konnte.

Bei 50⁰ gegenseitig gesättigte, bezüglich $MnSO_4 \cdot H_2O$ metastabile Alkohol-Wasser-Gemische.

Alkoholärmere Schicht			Alkoholreichere Schicht		
Wasser Proz.	Alkohol Proz.	$MnSO_4$ Proz.	Wasser Proz.	Alkohol Proz.	$MnSO_4$ Proz.
59,37	5,68	34,95	45,39	53,64	0,97
61,32	7,69	30,99	51,98	45,83	2,19
62,10	8,70	29,20	54,96	41,93	3,11
63,31	11,85	24,84	58,0	35,15	5,95

Wenn der metastabile Zustand aufgehoben wird, scheidet sich festes Monohydrat ab, und es bildet sich eine einzige gesättigte Flüssigkeitsschicht.

Bei 50⁰ an $MnSO_4 \cdot H_2O$ gesättigte Alkohol-Wasser-Gemische.

Wasser Proz.	Alkohol Proz.	$MnSO_4$ Proz.
63,74	0	36,26
65,21	6,67	28,12
65,23	16,02	18,75
64,83	22,63	12,54
59,41	36,47	4,12

Was die algebraische Formulierung des Löslichkeitseinflusses des Alkohols betrifft, so hat Cuno[771]) gefunden, daß sowohl der von Bodländer[772]) aufgestellte Ausdruck $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$, wie der von Herz und Knoch[773]) $\frac{(S+A)\,W}{S+A+W}$, in

welchem A, W und S die in 100 ccm Lösung enthaltenen Mengen Alkohol, Wasser und Salz bedeuten, für mittleren Alkoholgehalt ziemlich gut konstant ist. Cuno fand ferner, daß das Maximum der spezifischen Leitfähigkeit, das bei Lösungen von $MnSO_4$ in reinem Wasser auftritt, sich mit steigendem Alkoholgehalt zu Lösungen von kleinerem Salzgehalt verschiebt. Bei gleichem Salzgehalt nimmt das Leitvermögen mit Zunahme des Alkoholgehalts rasch ab.

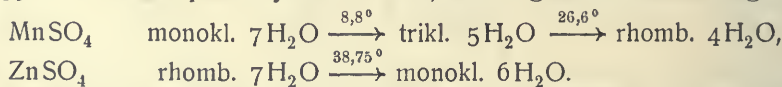
Mischkristalle des Manganosulfats mit andern Sulfaten zweiwertiger Metalle.

a) Mit Berylliumsulfat. Entgegen den Angaben von Klatzo[774]) fand Retgers[775]), daß Mangano- und Berylliumsulfat aus gemeinsamer Lösung bei etwa 25° einzeln in Form von Tetrahydraten auskristallisieren.

b) Mit Magnesiumsulfat bildet $MnSO_4$ Mischkristalle. Hollmann[749]) erhielt im Gegensatz zu Rammelsberg[776]), der rhombische und monokline Mischkristalle erwähnt, nur eine ganze Reihe von triklinen Mischlingen, wahrscheinlich der Pentahydrate. Auch Beobachtungen von Ballò[777]) über die fraktionierte Kristallisation der beiden Sulfate bei 18 bis 21° ergaben, daß die beiden Salze sich in jedem Verhältnis mischen; geht man von einer Lösung beliebiger Zusammensetzung aus, so nähert sich bei der Verdunstung und fraktionierten Kristallisation die Zusammensetzung von Lösung und Mischkristallen dem Verhältnis 80,5 Proz. $MnSO_4$ und 19,5 Proz. $MgSO_4$. Die Mischkristalle werden mit zunehmendem $MnSO_4$-Gehalt wasserärmer.

Mischkristalle von $MnSO_4$ und $MgSO_4$ kommen in der Natur als Fauserit vor. Die Zusammensetzung dieses Minerals kann nicht konstant sein, sondern muß von derjenigen der Lösung, aus welcher es sich abgeschieden hat, abhängen. Die Zusammensetzung des Fauserits aus Úrvölgy, den Molnar[778]) analysiert hat, stimmt nahezu mit derjenigen der Mischkristalle überein, die Ballò aus einer Lösung vom spezifischen Gewicht 1,4751 bei 20° erhielt.

c) Mit Zinksulfat[749, 776, 779, 780]). Manganosulfat bildet mit Zinksulfat mehrere Reihen von Mischkristallen, obschon die Einzelsalze zwischen 0° und 39° kein isomorphes Hydrat besitzen, wie folgendes Schema zeigt:



$$MnSO_4 \quad \text{monokl. } 7H_2O \xrightarrow{8,8^\circ} \text{trikl. } 5H_2O \xrightarrow{26,6^\circ} \text{rhomb. } 4H_2O,$$

$$ZnSO_4 \quad \text{rhomb. } 7H_2O \xrightarrow{38,75^\circ} \text{monokl. } 6H_2O.$$

Nach Hollmann bildet das Salzpaar bei 20° rhombische und monokline Mischlinge mit $7H_2O$ und trikline mit $5H_2O$.

Von Sahmen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführte Bestimmungen über die Zusammensetzung der Lösungen und der zugehörigen Mischkristalle erwiesen außerdem die Existenz von rhombischen Mischkristallen mit $4H_2O$ und monoklinen Mischlingen mit $6H_2O$. Die Konzentrationen der flüssigen und kristallinischen Phasen in denjenigen Punkten, in denen 2 durch eine Mischungslücke getrennte Mischkristallarten nebeneinander und neben ihrer gesättigten Lösung bestehen können, sind in folgender Tabelle nach Sahmen zusammengestellt (s. f. S).

Die Spaltungstemperatur von $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, die bei etwa 9° liegt, wird nach Hollmann[751]) durch Beimischung von $ZnSO_4$, dessen Heptahydrat sich bei etwa 39° umwandelt, kontinuierlich erhöht, d. h. die Spaltungspunkte der Mischlinge liegen zwischen denen der Komponenten.

Temp.	Mole $MnSO_4$ in 1 Mol $(Mn, Zn)SO_4$					
	Lösung	Kristalle				
		m. 7 H_2O	rh. 7 H_2O	m. 6 H_2O	tr. 5 H_2O	rh. 4 H_2O
0°	0,60	0,52	0,32	—	—	—
20°	0,54	0,41	0,235	—	—	—
"	0,748	0,665	—	—	0,865	—
23°	0,683	0,61	—	—	—	0,82
"	0,825	—	—	—	0,92	0,91
26°	0,525	0,38	0,225	—	—	—
"	0,625	0,50	—	—	—	0,78
32°	0,46	—	0,21	—	—	0,545
38°	0,415	—	—	0,325	—	0,64

d) Mit Ferrosulfat. Retgers[781]) erhielt aus $(Mn, Fe)SO_4$-haltigen Lösungen durch Kristallisation bei etwa 10° blaßrote, manganreiche, trikline Kristalle mit $5H_2O$ neben monoklinen, blaßgrünen, eisenreicheren mit $7H_2O$. Nach einer älteren Angabe Rammelsbergs, die Retgers nicht bestätigen konnte, sollten die manganreicheren Kristalle rhombisch sein und $4H_2O$ enthalten. Die Mischungsgrenzen sind nach Retgers:

Von 0 bis 72,60 Gewichtsprozente $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ monokline Mischkristalle von der Form des Eisenvitriols;

von 92,62 bis 100 Gewichtsprozente $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ trikline Mischkristalle von der Form des Mangansulfatpentahydrats.

e) Mit Kupfersulfat[749, 751, 776, 779, 781—786]). Die Verhältnisse, die bei der Kristallisation der $(Mn, Cu)SO_4$-Lösungen obwalten, sind schon bei Kupfersulfat in Band II, 1, S. 627 besprochen worden. Ergänzend seien noch die Mischungsgrenzen und zugehörigen Lösungskonzentrationen für die Temperaturen 0° und 17° (Hollmann[786])) wiedergegeben:

	Lösung:		Kristalle:	
	Mol $CuSO_4$ in 1 Mol $(Cu, Mn)SO_4$	Mol H_2O auf 1 Mol $(Cu, Mn)SO_4$	Mol $CuSO_4$ in 1 Mol $(Cu, Mn)SO_4$	Mol H_2O auf 1 Mol $(Cu, MnSO_4)$
bei 0°	0,290	20,4	0,360	monokl. $7H_2O$
			0,780	trikl. $5H_2O$
„ 17°	0,080	13,5	0,090	trikl. $5H_2O$
			0,185	monokl. $7H_2O$
„ 17°	0,190	14,8	0,270	monokl. $7H_2O$
			0,560	trikl. $5H_2O$

Trägt man diese Grenzwerte in ein Konzentrations-Temperatur-Diagramm ein und verbindet die zusammengehörigen Punkte durch Kurven, so findet man, daß das System $CuSO_4$—$MnSO_4$ eine kontinuierliche Spaltungskurve mit einem Maximum wenig unter 21° besitzt.

Hollmann[749]) fand, daß die Dampfspannungen von $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ und von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ durch die Bildung der festen Lösungen erniedrigt werden.

Über Mischkristalle $(Cu, Mn)SO_4 \cdot H_2O$; $(Fe, Mn)SO_4 \cdot H_2O$, die durch Fällen einer Lösung der entsprechenden Sulfate mittelst konzentrierter H_2SO_4 erhalten werden sollen, siehe Schott[787]).

Saure Manganosulfate[788]). Aus zum Sieden erhitzten Lösungen von $MnSO_4$ in konzentrierter H_2SO_4 scheidet sich beim Abkühlen zuerst die Verbindung $MnSO_4 \cdot H_2SO_4$ in langen, asbestähnlichen, nicht schmelzbaren Prismen ab; läßt man die Mutterlauge dieses Salzes sich unter 100° abkühlen, so kristallisieren kleine Blättchen von der Zusammensetzung $MnSO_4 \cdot 3H_2SO_4$ aus.

$MnSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$ scheidet sich beim Erkalten einer Lösung von $MnSO_4$ in H_2SO_4 vom spezifischen Gewicht 1,6 in dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen aus.

Doppelsalze des Manganosulfats. Manganosulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle, des Ammoniums, des Thalliums Doppelsalze verschiedener Typen:

1.	$2MnSO_4 \cdot X_2SO_4$	NH_4, K, Rb
2.	$MnSO_4 \cdot X_2SO_4$	K, Na, Rb, Tl
3.	„ „ $\cdot 2H_2O$	K, Na, Rb
4.	„ „ $\cdot 4H_2O$	K, Na
5.	„ „ $\cdot 6H_2O$	NH_4, Rb, Cs.

Die Salze des Ammoniums und des Rubidiums vom ersten Typus sind aus wässerigen Lösungen bei höheren Temperaturen erhalten worden; das des Kaliums dagegen durch Zusammenschmelzen der Bestandteile. Die Salze des zweiten Typus werden durch Zusammenschmelzen der Bestandteile dargestellt. Bezüglich der Darstellung dieser Salze durch Entwässerung ihrer Hydrate bemerkt Berthelot (Thermochemie II, 261), daß das freiwerdende Wasser z. T. lösend und zersetzend einwirkt, so daß das anhydrische Salz, je nach den Trocknungsumständen, eine variable Mischung der einfachen Salze und des Doppelsalzes darstellen kann. Die Bestimmung der Lösungswärme solcher Mischungen kann daher ungenaue Werte für die Bildungswärmen der eigentlichen Doppelsalze ergeben haben, da die Mehrzahl der Forscher auf diese Spaltung keine Rücksicht genommen hat.

Nach Mallet[789]) sind die Salze von K, Rb, Tl des Typus $Mn(SO_4)_2X_2$ untereinander und ebenso auch mit den entsprechenden Verbindungen von Mg, Ni, Co isomorph.

Nur für das System $(NH_4)_2SO_4$—$MnSO_4$—H_2O sind einige genaue Feststellungen über die Gleichgewichtsverhältnisse bekannt; für die analogen Systeme bei den übrigen Doppelsalzen sind einige Andeutungen dafür vorhanden, daß entsprechende Verhältnisse gelten. Hexahydrate sind nur von Cs, Rb, NH_4 bekannt; Kaliumsulfat liefert mit $MnSO_4$ Salze dieses Typus nur, wenn das Mangan z. T. durch Mg, Zn, Cu isomorph vertreten ist[790]). Auch mit $(NH_4)_2SO_4$ wurden analoge Mischkristalle erhalten.

Manganosulfat und Natriumsulfat[791, 792]). Läßt man Lösungsgemische der Einzelsalze vom stöchiometrischen Verhältnis 1:1 bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten, so erhält man manchmal das Doppelsalz $Na_2Mn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, mitunter aber nicht[793]). Beim Eindampfen bei 40 bis 50° kristallisiert das Salz mit $2H_2O$ aus. Wahrscheinlich hat das Tetrahydrat in der Nähe von Zimmertemperatur einen Umwandlungspunkt. Keines der beiden Salze ist mit dem entsprechenden Kaliumsalz isomorph.

$Na_2Mn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Durchsichtige, blaßrosa gefärbte, monokline Kristalle, die in warmer Luft verwittern.

$Na_2Mn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Blaßgelbe, wahrscheinlich monokline Säulen (Marignac).

Lösungswärme: ($Na_2Mn(SO_4)_2$, aq) 13000 cal (Thomsen),
„ ($Na_2Mn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, aq) 3200 „ (Graham, Berthelot),
Bildungswärme: ($MnSO_4$, Na_2SO_4) 12000 „ „ „ .

Manganosulfat und Kaliumsulfat. Nach Mitscherlich sollte das Salz $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ existieren, entsprechend den analogen Verbindungen des Mg, Zn und Fe, sowie den Mangandoppelsulfaten des Rb, Cs und (NH_4). Marignac[793]) konnte aber das Salz mit $6H_2O$ nicht erhalten. Sowohl im Vakuum bei 10 bis 12°, als beim Abkühlen auf 0° kristallisierte das Salz mit $4H_2O$, bei etwa 40 bis 50° mit $2H_2O$ aus.

$K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Blaßrote monokline Schuppen[794]); optische Eigenschaften siehe[795]). Dichte 2,234 bei 20°[796]).

$K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Kleine, blaßrote, luftbeständige, trikline Kristalle.

$K_2Mn(SO_4)_2$[789]). Durch Entwässerung der Hydrate erhalten, schmilzt ohne Zersetzung. Dichte des geschmolzenen Salzes 3,031 (Schröder[720]).

$K_2SO_4 \cdot 2MnSO_4$ stellte Mallet durch Zusammenschmelzen der Komponenten in blaßroten Tetraedern dar.

Lösungs- und Hydratationswärme:

	Lösungswärme cal	Partielle Hydratationswärme cal	
$K_2Mn(SO_4)_2$	6380	4620	2 × 4645
„ H_2O	1760	4670	
„ $2H_2O$	—2910	1690	2 × 1762 (Thomsen).
„ $3H_2O$	—4600	1835	
„ $4H_2O$	—6435		

Die Wassermolekeln zeigen also zu je zwei gleiche Hydratationswärmen, woraus hervorgeht, daß die Hydratstufen 1 und $3H_2O$ übersprungen werden.
Bildungswärme: ($MnSO_4$, K_2SO_4) → 990 cal (Thomsen); 800 cal (Berthelot),
„ ($MnSO_4$, K_2SO_4, $4H_2O$) → 13800 cal (Thomsen).

Manganosulfat und Ammoniumsulfat. Es sind zwei Doppelsalze bekannt: $(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (D_6) und $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2MnSO_4$ ($D_{2,1}$), deren Stabilitäts- und Löslichkeitsverhältnisse Schreinemakers[798]) für 25° und 50° festgestellt hat. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und in Fig. 14 (s. f. S.) durch ein Dreiecksdiagramm veranschaulicht.

bei 25°			bei 50°		
Gewichtsprozente der Lösung $(NH_4)_2SO_4$	Gewichtsprozente der Lösung $MnSO_4$	Feste Phase	Gewichtsprozente der Lösung $(NH_4)_2SO_4$	Gewichtsprozente der Lösung $MnSO_4$	Feste Phase
0	39,3	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	0	36,26	$MnSO_4 \cdot H_2O$
3,64	38,49	$D_6 + MnSO_4 \cdot 5H_2O$	2,95	35,35	$D_{2,1} + MnSO_4 \cdot H_2O$
4,91	33,44	D_6	5,14	30,57	$D_{2,1}$
6,18	30,27	„	10,27	22,97	„
7,82	25,63	„	17,62	16,86	„
9,65	22,06	„	35,04	7,42	„
12,66	16,59	„	35,98	6,92	„
13,67	15,65	„	37,72	6,17	„
20,36	9,02	„	39,71	6,29	„
24,94	6,47	„	43,24	5,70	$D_{2,1} + (NH_4)_2SO_4$
37,42	2,91	„	44,02	3,49	$(NH_4)_2SO_4$
42,58	1,75	$D_6 + (NH_4)_2SO_4$	45,07	0	„
43,24	1,77	„			
43,4	0	$(NH_4)_2SO_4$			

In der Fig. 14 beziehen sich die ausgezogenen Kurven auf die Gleichgewichte bei 25⁰, die punktierten auf die bei 50⁰. Im einzelnen bedeuten für die Temperatur von 25⁰:

Punkt a Sättigung an $(NH_4)_2SO_4$ allein,

Linie ab Sättigungskurve von $(NH_4)_2SO_4$ bei Anwesenheit von $MnSO_4$ in Lösung,

Punkt b gleichzeitige Sättigung an $(NH_4)_2SO_4$ und D_6,

Linie bcdef Sättigungskurve des Doppelsalzes D_6 bei Anwesenheit wechselnder Mengen der einen oder anderen Komponente in Lösung,

Punkt f gleichzeitige Sättigung an D_6 und $MnSO_4 \cdot 5H_2O$,

Linie fg Sättigungskurve von $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ bei Anwesenheit von $(NH_4)_2SO_4$ in Lösung,

Punkt g Sättigung an $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ allein,

Punkt D_6 entspricht der Zusammensetzung des festen Doppelsalzes $D_6 = (NH_4)_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6H_2O$.

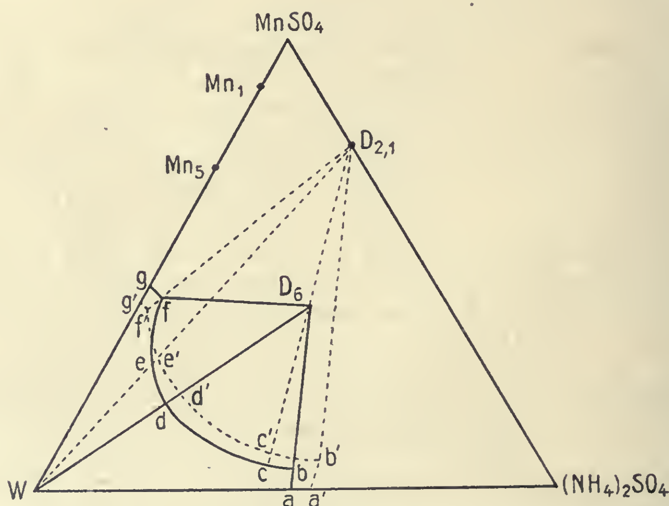


Fig. 14. Gleichgewichte zwischen Manganosulfat, Ammoniumsulfat und Wasser bei 25⁰ und 50⁰ nach Schreinemakers.

Ferner für die Temperatur von 50⁰:

Punkt a' Sättigung an $(NH_4)_2SO_4$ allein,

Linie a'b' Sättigungskurve von $(NH_4)_2SO_4$ bei Anwesenheit von $MnSO_4$ in Lösung,

Punkt b' gleichzeitige Sättigung an $(NH_4)_2SO_4$ und $D_{2,1}$,

Linie b'c'd'e'f' Sättigungskurve des Doppelsalzes $D_{2,1}$,

Punkt f' gleichzeitige Sättigung an $D_{2,1}$ und $MnSO_4 \cdot H_2O$,

Linie f'g' Sättigungskurve von $MnSO_4 \cdot H_2O$ bei Anwesenheit von $(NH_4)_2SO_4$ in Lösung,

Punkt g' Sättigung an $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ allein,

Punkt $D_{2,1}$ entspricht der Zusammensetzung des festen Doppelsalzes $D_{2,1} = 2MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, sind die Doppelsalze $MnSO_4 \cdot$

$(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ bei 25° und $2MnSO_4$ $(NH_4)_2SO_4$ bei 50° ohne Zersetzung in Wasser löslich, da die Linie WD_6 die Sättigungskurve von D_6, und die Linie $WD_{2,1}$ die Sättigungskurve von $D_{2,1}$ durchschneidet. Die Punkte d und e′ entsprechen den Lösungen, die man bei Auflösung von D_6 bei 25°, von $D_{2,1}$ bei 50° in reinem Wasser bis zur Sättigung erhält. Da der Punkt D_6 innerhalb der Felder $D_{2,1}$ + gesättigte Lösung liegt, muß sich das Salz D_6 bei 50° in $D_{2,1}$ und Lösung umwandeln:

$$(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \cdot 2MnSO_4 + \text{Lösung c},$$

was experimentell bestätigt wurde.

Bei den Darstellungen der beiden Doppelsalze sind demnach folgende Bedingungen einzuhalten:

$(NH_4)_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6H_2O$ wird durch Eindunsten einer Lösung der Einzelsalze bei 25° bis zur Kristallisation erhalten[799, 800]). Blaßrote, durchsichtige, monokline Kristalle. Dichte $D_4^{18} = 1{,}837$ [796]). Löslichkeit bei 25°: 372 g wasserfreies Salz oder 1,314 Mol in 1 Liter Wasser[801]). Lösungswärme — 9700 cal (Graham nach Berthelot).

$(NH_4)_2SO_4 \cdot 2MnSO_4$ wird am einfachsten erhalten, wenn man eine Lösung von $2MnSO_4$ und $1(NH_4)_2SO_4$ bei 50° auskristallisieren läßt[798, 802]). Es kristallisiert meistens in weißen regulären Tetraedern. Dichte 2,56 bei 14°.

Manganosulfat und Rubidiumsulfat. Aus einer Lösung der Einzelsalze in molekularem Verhältnis erhielt Wyrouboff[803]) bei 60 bis 70° das Salz $Rb_2SO_4 \cdot 2MnSO_4$ in kristallinischen Krusten. Als zweites Kristallisationsprodukt schied sich $Rb_2Mn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ in rosa gefärbten, triklinen Kristallen vom spezifischen Gewicht 2,980 ab.

$Rb_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ scheidet sich aus der Lösung der Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur in Form von ganz schwach violetten, monoklinen Kristallen ab. Brechungskoeffizienten der Kristalle siehe bei Perot[804]). Dichte 2,491 bei 15°[804]); 2,459 bei 20°[805]). Die Löslichkeit bei 25° ist 357 g wasserfreies Salz oder 0,857 Mol in 1 Liter Wasser[801]).

Das wasserfreie Salz $Rb_2Mn(SO_4)_2$ wird von Mallet[789]) als isomorph mit den entsprechenden Kalium- und Thalliumsalzen erwähnt.

Von Doppelsalzen mit anderen Sulfaten sind zu nennen:

$Cs_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$[801, 805]) bildet monokline Kristalle von der Dichte d_4^{20} 2,737. Es lösen sich bei 25° 804 g wasserfreies Salz = 1,57 Mol in 1 Liter Wasser.

$Tl_2Mn(SO_4)_2$ [789]) wurde durch Zusammenschmelzen der Bestandteile in molekularem Verhältnis erhalten. Rötlichweiße, kubische Kristalle.

$MnSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$[806, 807]) (nach andern mit $25H_2O$) (Apjohnit) wurde bei Algo-Bey in Südafrika gefunden. Farblose, seidenglänzende Fasern, ähnlich dem Asbest. Löslich in Wasser.

Der Keramohalit von Kanton Uri[808]) und der Bosjesmanit[809–812]) sind Magnesiumalaune, in denen ein Teil des Magnesiums durch Mn vertreten ist.

$3MnSO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3$ entsteht beim Erhitzen von $Mn_2(SO_4)_3 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2SO_4$ an der Luft als grünes Pulver[813]).

$2MnSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3$; $2MnSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$; $2MnSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4$[814, 815]).

$MnSO_4 \cdot (N_2H_4)_2H_2SO_4$ entsteht beim Eindampfen einer Lösung der Komponenten als weißes Kristallpulver mit einem schwach rötlichen Schimmer. Es

ist an der Luft bei 100° beständig. Bei 18° löst sich 1 Teil in 60 Teilen Wasser[525, 817]).

Basisches Manganosulfat, $2MnSO_4 \cdot MnO \cdot 3H_2O$[508]). Zur Darstellung gibt man zu einer siedenden 20 bis 25proz. Lösung von $MnSO_4$ allmählich eine zur völligen Fällung unzureichende Menge 3 bis 5proz. Kalilauge und hält im Sieden, bis die zuerst entstandene voluminöse weiße Fällung sich in einen schweren, rosa gefärbten, kristallinischen Niederschlag umgewandelt hat. Die Kristalle sind rhombisch. Mit Wasser rasch gewaschen, werden sie kaum verändert, aber ein fortgesetztes Waschen entfernt einen Teil der Schwefelsäure. Bei 200° verliert das Salz noch nicht an Gewicht, erst bei Dunkelrotglut wird es völlig wasserfrei, bei heller Rotglut liefert es Mn_3O_4.

Basische Doppelsalze mit Alkalisulfaten[816]). Wird zu einer 20proz. $MnSO_4$-Lösung, welche die äquivalente Menge Alkalisulfat enthält, bei etwa 80 bis 100° tropfenweise NaOH, KOH oder NH_3 hinzugefügt, bis der zuerst entstehende Niederschlag sich nicht mehr auflöst, so scheiden sich beim Erkalten der filtrierten Lösung Doppelsalze des basischen Manganosulfats ab.

$K_2SO_4 \cdot 2MnSO_4 \cdot MnO \cdot 3H_2O$ verliert sein Kristallwasser bei 220°; ihm analog und isomorph ist $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2MnSO_4 \cdot MnO \cdot 3H_2O$. Es bildet seiden- oder perlmutterglänzende, schwach rosa gefärbte Prismen, löst sich zuerst völlig in Wasser, doch scheidet die Lösung alsbald $Mn(OH)_2$ ab[705]).

$Na_2SO_4 \cdot 2MnSO_4 \cdot MnO \cdot 4$ (oder 5)H_2O wird bei 130° wasserfrei.

Mit CuO bildet $MnSO_4$ Verbindungen[816a, 880]), worunter das Hexolsalz (Werner[509c])) $MnSO_4 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$ hervorzuheben ist.

Verbindungen des Manganosulfats mit Stickstoffbasen.

Ammoniakverbindungen. Entwässertes $MnSO_4$ nimmt langsam 6 Mole NH_3 unter Volumzunahme auf. Im Vakuum behält es nur 2 Mol NH_3, kann aber die verlorenen 4 Mol wieder aufnehmen. Das Monohydrat $MnSO_4 \cdot H_2O$ nimmt nur 5 Mol NH_3 auf (Peters[397])). Rose[523]) gibt eine Verbindung mit $4NH_3$ an.

$MnSO_4 \cdot NH_2OH \cdot 2H_2O$, weißes, in Wasser unlösliches Pulver. Kobaltsulfat liefert eine analoge Verbindung[525]).

$MnSO_4 \cdot 2N_2H_4$, weißes, sehr zersetzliches Kristallpulver[524]).

$MnSO_4 \cdot C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 4H_2O$, trikline, kurze Säulen. Dichte 1,941[577]).

$MnSO_4 \cdot 2C_6H_5NHNH_2 \cdot H_2O$[818]) löst sich in 55 Teilen Wasser von 16°.

Manganopersulfat als solches ist nicht bekannt, wohl aber eine Verbindung mit Hexamethylentetramin. $MnS_2O_8 \cdot 8H_2O \cdot 2C_6N_4H_{12}$ entsteht aus der Lösung von $MnSO_4$, Hexamethylentetramin und Ammoniumpersulfat in farblosen kristallinischen Schuppen[819]).

Manganoselenite. Beim Versetzen einer Manganosalzlösung mit einer Lösung von neutralem Alkaliselenit entsteht ein zuerst weißer, voluminös amorpher Niederschlag, der nach und nach kristallinisch wird, $MnSeO_3 \cdot H_2O$. Quadratische, gelbrosa gefärbte Tafeln[820]).

Das Dihydrat $MnSeO_3 \cdot 2H_2O$ wird aus $MnCO_3$ und einer Lösung von seleniger Säure oder aus $MnSO_4$-Lösung und einer Lösung von saurem Alkaliselenit erhalten[820, 821]) (Berzelius). Mikroskopische, rötlichgelbe, wahrscheinlich monokline, in Wasser praktisch unlösliche Kristalle, die in HCl löslich

sind. Die Verbindung ist leicht schmelzbar. Beim Erhitzen an der Luft tritt Oxydation des Mangans ein und entwickelt sich SeO_2.

Manganopyroselenit, $MnSe_2O_5$. Das Salz entsteht beim Behandeln von $MnSeO_3 \cdot 2H_2O$ mit überschüssiger seleniger Säure als schöner rosa gefärbter, kristallinischer Niederschlag[820]. Es bildet zwei Hydrate:

$2MnSe_2O_5 \cdot H_2O$. Zur Darstellung wird $MnCO_3$ in sehr konzentrierter seleniger Säure aufgelöst und die Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt. Es ist ein kristallinisches, in Wasser praktisch unlösliches, in Säuren leicht lösliches Pulver[822].

$MnSe_2O_5 \cdot 5H_2O$. Zur Darstellung sättigt man bei einer 8° nicht übersteigenden Temperatur eine sehr konzentrierte Lösung von seleniger Säure mit $MnCO_3$ ab; aus der entstehenden granatroten Lösung scheiden sich bei niedriger Temperatur schöne ambragelbe Kristalle des Salzes ab. Sie verlieren bereits bei 15° Wasser und zerfallen zu einem weißen Pulver. Mit heißem Wasser gehen sie in neutrales Selenit über[822].

Manganoselenate[521, 823–827]. $MnSeO_4$ kristallisiert aus seiner Lösung bei etwa 50 bis 60° mit $2H_2O$, bei 5° dagegen mit $5H_2O$. $MnSeO_4$-Lösungen haben, besonders beim Erhitzen, ausgesprochene Neigung, sich unter Abscheidung von Mn_2O_3 zu zersetzen. Das wasserfreie Salz, $MnSeO_4$ entsteht aus dem Manganiselenit (S. 809) $Mn_2O_3 \cdot 4SeO_2$ bei 600°. Es ist ein rosa gefärbtes, in Wasser lösliches Pulver[826].

$MnSeO_4 \cdot 2H_2O$, bildet gewöhnlich luftbeständige, rhombische Tafeln, manchmal auch kleine verfilzte Nadeln. Dichte 2,949 (Topsoe); 3,006 (Pettersson).

$MnSeO_4 \cdot 5H_2O$ bildet blaßrote, durchsichtige, luftbeständige, trikline Kristalle. Es ist isomorph mit dem entsprechenden Sulfat[817]. Dichte 2,334 (Topsoe); 2,388 (Pettersson).

$K_2Mn(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ entsteht aus der Lösung der Einzelsalze in äquimolarem Verhältnis. Blaßrote, trikline Kristalle, die isomorph mit dem entsprechenden Doppelsulfat (vgl. auch[828]), luftbeständig und leicht löslich sind. Dichte 3,070[803, 823].

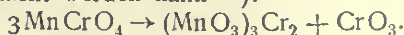
$(NH_4)_2Mn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, entsteht in analoger Weise wie das obige Kaliumsalz. Blaßrot, monoklin, mit dem entsprechenden Doppelsulfat isomorph, luftbeständig, leicht löslich. Spezifisches Gewicht 2,093 (Topsoe).

Manganotellurit und **Manganotellurat** sind als weiße flockige Niederschläge mit einem Stich ins Rötliche erhalten worden (Berzelius[829]).

Manganochromit. $Mn(CrO_2)_2 = MnO \cdot Cr_2O_3$[830] wurde aus Cr_2O_3 und MnO bei sehr hoher Temperatur unter Anwendung von B_2O_3 als Flußmittel in halbmetallglänzenden, grauen, regulären Oktaedern erhalten. Spezifisches Gewicht 4,87. Es ritzt Quarz.

Manganochromate. Das neutrale Salz $MnCrO_4$ läßt sich nicht erhalten. $Mn(OH)_2$ und $MnCO_3$ lösen sich in kalter wässeriger Chromsäure auf, beim Verdunsten im Vakuum erhält man aber nur ein tiefschwarzes Pulver, das wahrscheinlich MnO_2 und Chromichromat enthält[831].

Beim Mischen normaler Lösungen von $MnCl_2$ und Na_2CrO_4 entsteht eine klare, gelbbraune Flüssigkeit, die sich nach kurzer Zeit trübt und einen dunkelbraunen Niederschlag abscheidet. Dieser besteht aus Chromimanganit, $Cr_2O_3 \cdot 3MnO_2$, das aus normalem Manganochromat durch Abscheidung von CrO_3 entstanden gedacht werden kann[832]:



$$3MnCrO_4 \rightarrow (MnO_3)_3Cr_2 + CrO_3.$$

Basisches Manganochromat (Chrombraun[833–836]). Nach Warington scheiden sich aus der beim Mischen von $MnSO_4$- und K_2CrO_4-Lösung entstehenden klaren Lösung nach und nach an den Gefäßwänden kristallinische Krusten des Salzes $2MnO \cdot CrO_3 \cdot 2H_2O$ ab. Unter dem Mikroskop betrachtet, bilden sie sternförmig gruppierte Nädelchen, welche im durchfallenden Licht braunrot erscheinen.

Kaliummanganochromate. $K_2Mn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$[832, 837] entsteht beim Vermischen von 4 n K_2CrO_4-Lösung mit dem gleichen Volum 1 n $MnCl_2$-Lösung. Der Niederschlag, den die ersten Tropfen der $MnCl_2$-Lösung erzeugen, löst sich beim Umschwenken wieder auf, doch entsteht bald eine bleibende, braunschwarze, flockige Fällung, die bei weiterem Zusatz von $MnCl_2$ rot und kristallinisch wird. Unter dem Mikroskop erscheint der Niederschlag aus durchsichtigen rotbraunen, prismatischen Kristallen gebildet; in lufttrockenem Zustande ist er dunkelziegelrot. Er verliert bei 100^0 noch kein Wasser. Mit Wasser zersetzt sich das Doppelsalz.

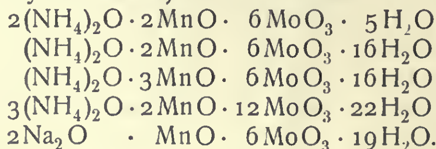
$K_2Mn_2(CrO_4)_3 \cdot 4H_2O$[838]. Zur Darstellung wird der rotbraune bis schwarze Niederschlag, den man mit $MnSO_4$- und K_2CrO_4-Lösungen erhält, mit einer konzentrierten Lösung von K_2CrO_4, bis die SO_4''-Ionen entfernt sind, dann mit Alkohol, schließlich mit HCl gewaschen, und in konzentrierter heißer CrO_3-Lösung aufgelöst. Das Doppelchromat scheidet sich beim Stehen der Lösung im Vakuum über H_2SO_4 ab. Man kann auch den primären Niederschlag mit einer konzentrierten Chromsäurelösung im geschlossenen Rohr auf 180 bis 200^0 erhitzen und die Kristalle dann durch Waschen mit K_2CrO_4-Lösung, Wasser, Alkohol und Äther isolieren. Das Salz ist ein braunviolettes oder schwarzblaues kristallinisches Pulver.

Ammoniummanganochromat, $(NH_4)_2Mn_2(CrO_4)_3 \cdot 4H_2O$, bildet sich wie das Kaliumsalz, dem es auch ganz ähnlich ist. Beim raschen Erhitzen auf 200^0 zersetzt es sich unter Explosion[838].

Manganodichromat ist in Form einer Doppelverbindung mit Pyridin, $MnCr_2O_7 \cdot 4C_5H_5N$, bekannt[839].

Manganomolybdate. Das normale Salz $MnMoO_4$[840] liefert die beiden Hydrate $MnMoO_4 \cdot H_2O$[841, 842] und $MnMoO_4 \cdot 10H_2O$[843].

Von Doppelmolybdaten[843] sind zu nennen:

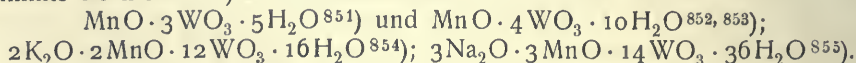


$$2(NH_4)_2O \cdot 2MnO \cdot 6MoO_3 \cdot 5H_2O$$
$$(NH_4)_2O \cdot 2MnO \cdot 6MoO_3 \cdot 16H_2O$$
$$(NH_4)_2O \cdot 3MnO \cdot 6MoO_3 \cdot 16H_2O$$
$$3(NH_4)_2O \cdot 2MnO \cdot 12MoO_3 \cdot 22H_2O$$
$$2Na_2O \cdot MnO \cdot 6MoO_3 \cdot 19H_2O.$$

Manganowolframate. Das normale Salz $MnWO_4$ kommt in der Natur als Hübnerit vor[844–846], es liefert ein Hydrat $MnWO_4 \cdot H_2O$[847, 848].

Die sogenannten Manganoparawolframate haben keine genau bestimmte Formel[849, 850]. Man kennt ferner:

$MnO \cdot 3WO_3 \cdot 5H_2O$[851] und $MnO \cdot 4WO_3 \cdot 10H_2O$[852, 853];



$2K_2O \cdot 2MnO \cdot 12WO_3 \cdot 16H_2O$[854]; $3Na_2O \cdot 3MnO \cdot 14WO_3 \cdot 36H_2O$[855].

Manganoamidosulfonat[857], $Mn(SO_3NH_2)_2 \cdot 3H_2O$, entsteht aus dem Ba-Salz durch Versetzen mit $MnSO_4$-Lösung. Rosenrote, in Wasser leicht lösliche Kristalle.

Manganomercurimidosulfonat[858]) $Hg[N(SO_3)_2Mn]_2 \cdot 10H_2O$. Rötliche, unbeständige Kristalle.

Manganonitrit scheint nicht zu existieren[859]). Nach Mitscherlich soll man eine Lösung des Salzes bei Einwirkung von NO auf in Wasser suspendiertes MnO_2 erhalten. Lang erhielt indessen beim Einengen der Lösung im Vakuum Mangansesquioxydhydrat. Nach Karsten[860]) bildet sich Manganonitrit nur, wenn die Dioxydmenge klein ist, andernfalls Manganonitrat.

Das sehr unbeständige Manganonitrit läßt sich in Verbindung mit Hexamethylentetramin fixieren[860a]). Die Verbindung $Mn(NO_2)_2 \cdot 10H_2O \cdot 2C_6H_{12}N_4$ wird aus mit Hexamethylentetramin versetzter konzentrierter Manganoacetatlösung durch Zusatz von $NaNO_2$ erhalten. Schöne, weiße Kristalle mit rosafarbenem Reflex, isomorph mit der entsprechenden Magnesiumverbindung. Das Salz gibt Mischkristalle mit den analogen Ni- und Co-Salzen.

Manganonitrat soll im chilenischen Rohsalpeter vorkommen[861]). Das Salz wurde zuerst von Scheele dargestellt. Lösungen von $Mn(NO_3)_2$ können auf sehr verschiedenen Wegen erhalten werden, am einfachsten z. B. durch Einwirkung von HNO_3 auf $Mn(OH)_2$ oder $MnCO_3$. Mangandioxyd wird von farbloser Salpetersäure, auch wenn sie konzentriert ist, nicht angegriffen, wohl aber, wenn niedere Stickstoffoxyde oder reduzierende Stoffe zugegen sind, wie Oxalsäure, Zucker und dergl. Mn_2O_3 und Mn_3O_4 geben mit farbloser HNO_3 Manganonitrat und MnO_2.

Aus $Mn(NO_3)_2$-Lösungen kann je nach den Umständen ein Hexahydrat oder ein Trihydrat erhalten werden. Beim Eindampfen der konzentrierten Lösung, selbst auf dem Wasserbad, findet Zersetzung unter Dioxydabscheidung statt. Gegenwart von überschüssiger Salpetersäure hält die Zersetzung des Salzes hintan, und man kann durch geeignete Kunstgriffe aus der Lösung ein Monohydrat und das wasserfreie Salz darstellen.

Die Existenzbedingungen des Hexa- und des Trihydrats lassen sich aus dem Gleichgewichtsdiagramm des Systems Wasser-Manganonitrat (Fig. 15 a. f. S.) ersehen, das von Funk ermittelt worden ist. Die Bestimmungen, die zur Aufstellung der Eiskurve und der Löslichkeitskurve führten, sind auf Seite 756 zusammengestellt[731, 752, 862, 863]).

Die Löslichkeit des Manganonitrats konnte bis zu -29^0 verfolgt werden, ohne daß sich eine Andeutung für die Existenz eines wasserreicheren stabilen Hydrats gezeigt hätte. Dagegen konnte die Eiskurve über ihren Schnitt mit der Löslichkeitskurve des 6-Hydrats bei etwa -30^0 bis zu einem kryohydratischen Punkt bei -36^0 verfolgt werden; Funk vermutet, daß sich hier die Löslichkeitskurve eines labilen, wasserreicheren Hydrats abzweigt, wie dies ähnlich für das Heptahydrat des Cadmiumsulfats der Fall ist. Es wäre auch möglich, daß das labile Hydrat des Manganonitrats in Analogie zu den Nitraten des Mg, Zn, $Fe^{\cdot\cdot}$, Co, Ni, Cu, Cd und zu dem Ammoniakat $Mn(NO_3)_2 \cdot 9NH_3$ mit $9H_2O$ kristallisiert. Meyerhoffer (Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, III. Aufl., S. 552) läßt die Eiskurve und die Löslichkeitskurve des Hexahydrats sich bei -36^0 treffen, indem er einige Bestimmungen von Funk außer Acht läßt.

$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Wie aus der graphischen Darstellung hervorgeht, ist dieses Hydrat zwischen -30^0 und $+25{,}8^0$ stabil; bei letzterer Temperatur schmilzt es in seinem Kristallwasser homogen. Bei Wasserverlust erniedrigt

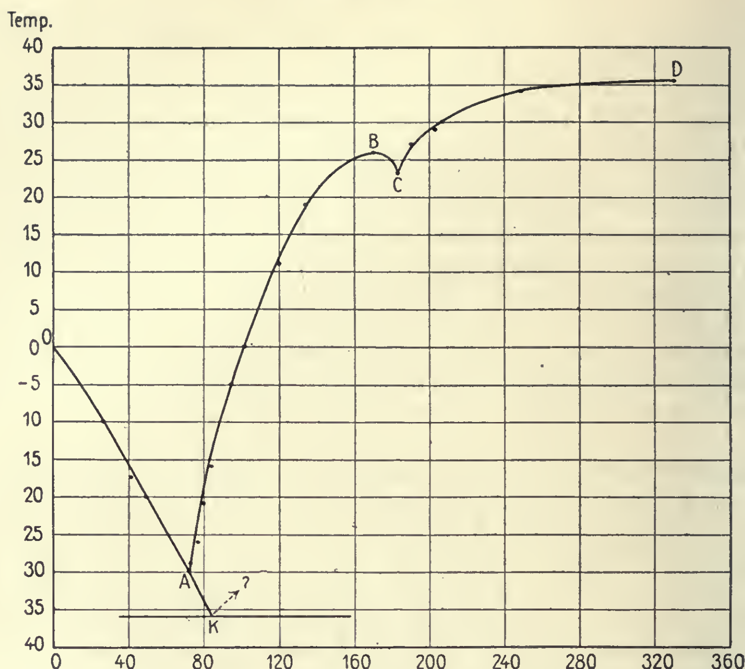


Fig. 15. Gefrierpunkte und Sättigungspunkte von Manganonitratlösungen.

Temp.	Bodenkörper	g $Mn(NO_3)_2$ in 100 g H_2O	Diagramm
—10°	Eis	27	Linie OH
—15,5°	„	41,4	„
—20°	„	49,2	„
—30°	„	71,5	„
—36,5° etwa	Eis + 9-Hydrat (?)	(?) (kryohydratischer Punkt)	Punkt K
—29°	6-Hydrat	73,3	Linie AB
—26°	„	76,84	„
—21°	„	79,53	„
—16°	„	83,5	„
— 5°	„	95,6	„
0°	„	102,0	„
11°	„	120	„
18°	„	134,4	„
25,8°	„	165,7 (Schmelzpunkt des Hexahydrats)	Punkt B
23,5° etwa	6-Hydrat + 3-Hydrat	182,5 (Umwandlungspunkt)	Punkt C
27°	3-Hydrat	191	Linie CD
29°	„	203	„
30°	„	207	„
34°	„	248,6	„
35,5° etwa	„	331,3 (Schmelzpunkt des Trihydrats)	Punkt D

sich der Erstarrungspunkt der Schmelze infolge Bildung von Trihydrat. Bei etwa 23,5° befindet sich der eutektische Punkt von Hexahydrat und Trihydrat.

Das Hexahydrat bildet lange, farblose, gestreifte, monokline Kristalle, die über H_2SO_4 nicht verwittern. Seine Dichte ist 1,8199 bei 21°, die der

unterkühlten Schmelze bei derselben Temperatur 1,8104. Das Hexahydrat löst sich in Alkohol.

$Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ scheidet sich aus Lösungen, die mehr als 182,5 g $Mn(NO_3)_2$ in 100 g Wasser enthalten, oberhalb von 23,5° ab. Bequemer wird es durch Kristallisation im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur aus einer stark salpetersäurehaltigen Lösung erhalten[864]). Es schmilzt unzersetzt, nach Morgan und Owen[865]) bei 34,81°, nach Funk bei 35,5°.

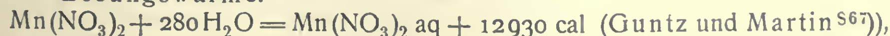
Das Trihydrat wurde von Morgan und Owen[865]) als Lösungsmittel bei kryoskopischen Bestimmungen angewandt. Die Gefrierpunktskonstante ergab sich an Lösungen des Ammoniumnitrats zu 67,4°, wonach in Verbindung mit dem Schmelzpunkt 34,81° sich die latente Schmelzwärme für 1 g Trihydrat zu 28,09 cal berechnet.

$Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$[866, 867]). Zur Darstellung des Monohydrats nach Guntz und Martin wird das gewöhnliche Hexahydrat in seinem Kristallwasser geschmolzen und langsam unter tropfenweisem Zusatz von konzentrierter Salpetersäure eingedampft, bis eine klare sirupöse Masse zurückbleibt. Diese wird ganz langsam und unter stetem Umrühren in konzentrierte Salpetersäure gegossen, wobei sich kleine, schwach hellrosa gefärbte Kristalle des Monohydrats abscheiden, die im Vakuum über P_2O_5 getrocknet werden. Das Monohydrat ist naturgemäß äußerst zerfließlich. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen; gegen 140° beginnt es nitrose Dämpfe abzugeben, und bei 190 bis 200° ist die Zersetzung zu Mn_2O_3 beendigt.

$Mn(NO_3)_2$. Wasserfreies Manganonitrat wird durch Erwärmen von MnO_2 mit NH_4NO_3 auf 165 bis 200° erhalten; dabei entwickeln sich Wasserdampf und Stickstoff[868]). Guntz und Martin[867]) erhielten das Salz, indem sie dem Monohydrat durch Salpetersäureanhydrid unter gelinder Erwärmung das Wasser entzogen. Das wasserfreie Nitrat stellt kleine, fast weiße Kristalle dar. Es löst sich sehr leicht in flüssigem Ammoniak zu einer farblosen Lösung auf[534]). Beim Erhitzen beginnt es sich gegen 160° unter Entweichen von nitrosen Dämpfen zu zersetzen.

Guntz und Martin machten auch den interessanten Versuch, wasserfreies Mangannitrat durch Umsetzung von $AgNO_3$ mit metallischem Mangan in Gegenwart wasserfreier, stark ionisierender Lösungsmittel, wie Aceton, Benzonitril und flüssigem Ammoniak darzustellen. Fein verteiltes Mangan reagiert zwar mit $AgNO_3$, das in Aceton gelöst ist, doch gelang es nicht, eine bestimmte Verbindung zu isolieren. Die Umsetzung von pyrophorischem Mangan mit $AgNO_3$ in Benzonitril verläuft dagegen leicht und glatt; man erhält eine blaßgelbe Lösung, die bei der Destillation im Vakuum eine blaubraune Kristallmasse von der Zusammensetzung $2Mn(NO_3)_2 \cdot C_6H_5CN$ hinterläßt. Diese Verbindung schmilzt bei 120° unter beginnender Zersetzung; bei 150° geht sie unter Entwicklung von nitrosen Dämpfen ins Oxyd über. In Wasser ist sie unter teilweiser Zersetzung löslich. Bei entsprechenden Versuchen in flüssigem Ammoniak wurde ein Ammoniakat des Manganonitrats, $Mn(NO_3)_2 \cdot 9NH_3$, in weißen, an der Luft und am Licht sich rasch bräunenden Kristallen erhalten, die durch Wasser und beim Erwärmen auf 150° zersetzt werden. Beim raschen Erhitzen zersetzt sich das Ammoniakat unter Glüherscheinung. Im Vakuum verliert es nach und nach Ammoniak, ohne aber reines wasserfreies Nitrat zu hinterlassen.

Lösungswärme:

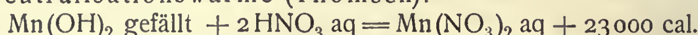


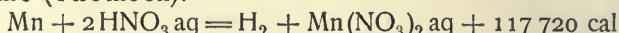
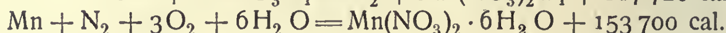
$Mn(NO_3)_2 + 280\,H_2O = Mn(NO_3)_2\,aq + 12930$ cal (Guntz und Martin[867])),

$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 400H_2O = Mn(NO_3)_2\,aq - 6150$ cal (Thomsen)
Hydratationswärme: $Mn(NO_3)_2 + 6H_2O = Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 19080$ cal.

Verdünnungswärme: Die folgenden Zahlen geben die Wärmetönungen an, die eintreten, falls eine Lösung von 1 Mol $Mn(NO_3)_2$ in 10 Molen H_2O bei etwa 18° zu einer Lösung mit n Molen H_2O verdünnt wird.

n	10	15	20	50	100	200	400
cal	0	930	1294	1528	1541	1573	1648 (Thomsen).

Neutralisationswärme (Thomsen):

$Mn(OH)_2$ gefällt $+ 2HNO_3\,aq = Mn(NO_3)_2\,aq + 23000$ cal.

Bildungswärme (Thomsen):

$Mn + 2HNO_3\,aq = H_2 + Mn(NO_3)_2\,aq + 117\,720$ cal

$Mn + N_2 + 3O_2 + 6H_2O = Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 153\,700$ cal.

Für die Dampftension der festen Hydrate, ihrer Gemische und der gesättigten Lösungen[870]) liegen folgende Angaben vor:

Bei 20°	gesättigte Lösung	etwa 7,4 mm Hg
	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ trockenes Salz .	„ 3,9 „ „
	$Mn(NO_3)_2 \cdot 3{,}5H_2O$ verwittertes Salz	„ 2,9 „ „

Die Dissoziation des Salzes erfolgt sehr langsam.

Bei 70°	gesättigte Lösung . .	etwa 80 mm Hg
	$Mn(NO_3)_2 \cdot 3{,}5H_2O$	„ 85 „ „
	$Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ . .	„ 30 „ „

Die Individualität des Trihydrats geht auch aus diesen Zahlen hervor.

Wässerige Lösungen. Die Dichte wässeriger Manganonitratlösungen bei 8° gibt die folgende Tabelle an:

g $Mn(NO_3)_2$ in 100 g Lösung	3,12	6,24	9,36	12,47	15,59	18,71	21,83
$d^{8°}_{4°}$	1,0253	1,0517	1,0792	1,1078	1,1377	1,1688	1,2012
g $Mn(NO_3)_2$ in 100 g Lösung	24,95	28,07	31,19	34,30	37,42	40,54	43,66
$d^{8°}_{4°}$	1,2352	1,2705	1,3074	1,3459	1,3861	1,4281	1,4721

Dichte und spezifische Zähigkeit wässeriger Lösungen bei 25°[304]):

norm.	1	0,5	0,25	0,125
d^{25}_4	1,0690	1,0349	1,0174	1,0093
η	1,1831	1,0867	1,0426	1,0235 (η für $H_2O = 1$).

Kapillarsteighöhe einer äquivalent-normalen Lösung in einem Rohr von 0,5 Durchmesser bei 15°[462]):

h = 57,5 mm Dichte bei 15° = 1,065 h·D = 61,7.

Über die Diffusion von $Mn(NO_3)_2$-Lösungen vgl.[465]).

Die molare Gefrierpunktserniedrigung wässeriger Manganonitratlösungen nach Jones und Bassett[456]) zeigt mit steigender Konzentration ein bedeutendes Anwachsen, was im Sinne von Hydratbildung in der Lösung gedeutet werden kann. Die bei kleineren Konzentrationen (bis etwa 0,5 molar) beobachteten Molekulardepressionen entsprechen ungefähr dem für Dissoziation des Salzes in 3 Ionen zu erwartenden Werte 5,55:

Mole Salz im Liter	Beob. Erniedrigung	Mol. Erniedrigung
0,09	0,46°	5,11
0,18	0,88°	4,89
0,27	1,41°	5,22
0,54	3,02°	5,59
1,05	6,77°	6,45
1,59	11,90°	7,48
2,61	27,25°	10,44
3,105	38,00°	12,24
3,15	38,50°	12,22

Die mittlere spezifische Wärme einiger Lösungen zwischen 19 und 51° beträgt[458]:

$Mn(NO_3)_2$ +	$50 H_2O$	(15,8 Proz.)	0,8320
„	„ 100 „	(9,67 Proz.)	0,9027
„	„ 200 „	(4,5 Proz.)	0,9473.

Die Brechungsexponenten von Manganonitratlösungen sind nach Jones und Getman[455]):

Mol/l	n
0,035	1,32554
0,18	1,32751
0,35	1,32949
0,53	1,33142
0,87	1,33643
1,05	1,33768
2,10	1,34974
2,80	1,35734
3,50	1,36459.

Für die molekulare elektrische Leitfähigkeit der $Mn(NO_3)_2$-Lösungen zwischen 0° und 35° liegen verschiedene Bestimmungen von Jones, Bassett und West[456, 467]) vor. Die Zahlen können nur als angenäherte Werte gelten.

Die magnetische Drehung[473]) einer 151,2 g $Mn(NO_3)_2$ im Liter enthaltenden Lösung ist, auf die des Wassers als Einheit bezogen, 0,99148, die spezifische Drehung 0,1931, die molekulare Drehung 1,9205.

Über die Änderung der magnetischen Suszeptibilität der wässerigen $Mn(NO_3)_2$-Lösung mit der Temperatur vgl.[316]).

Elektrolyse von Manganonitratlösungen (Elbs und Frei[382—384])) Die Verhältnisse bei der anodischen Oxydation des Manganonitrats sind ähnliche wie beim Sulfat (vgl. S. 741), jedoch einfacher, weil hier kein Manganisalz, sondern nur $HMnO_4$ und MnO_2 auftreten. Um ausschließlich Übermangansäure zu erhalten, ist nicht nur wiederum ein gewisser Überschuß von freier Säure notwendig, sondern auch die Innehaltung sehr niedriger Grenzen der Konzentration an $Mn(NO_3)_2$. Die Säuremengen, deren Anwesenheit die MnO_2-Bildung unter den Versuchsbedingungen von Elbs und Frei verhinderte, sind für verschiedene Konzentrationen des Mn-Salzes die umstehenden (s. S. 760).

Über die Konzentration 0,0006 Mol/l konnte man bei 60° nicht hinausgehen, da bei Gegenwart allzu konzentrierter Salpetersäure im Elektrolyten das an der Kathode entstehende NO auf die Oxydationsprodukte des Mangans reduzierend einwirkte.

Mole $Mn(NO_3)_2$ im Liter Lösungsmittel	g HNO_3 in 100 ccm Lösung, die die MnO_2-Bildung verhindern	
0,001	0,5	
0,002	3,0	
0,003	12,0	bei 16°
0,004	20,0	
0,005	35,0	
0,0001	5	
0,0002	8	
0,0003	23	bei 60°
0,0004	30	
0,0005	35	
0,0006	46	

Basisches Manganonitrat[508]), $2MnO \cdot N_2O_5 \cdot 3H_2O$ oder $Mn(OH)NO_3 \cdot H_2O$. Eine siedende 60prozentige $MnNO_3$-Lösung wird mit einer konzentrierten NaOH-Lösung versetzt; man läßt noch einige Minuten sieden und filtriert. Bei Luftabschluß scheiden sich aus der kalten Lösung feine, verfilzte, rhombische Nadeln aus, die sich an der Luft bräunen und von Wasser unter Abscheidung von $Mn(OH)_2$ zersetzt werden. In einer $Mn(NO_3)_2$-Lösung lösen sie sich auf. Für sich erhitzt, zersetzt sich das Salz unterhalb 100°.

Doppelnitrate. Es sind nur Verbindungen mit Wismutnitrat und mit den Nitraten der seltenen Erden bekannt.

Manganowismutnitrat. $Mn_3[Bi(NO_3)_6]_2 \cdot 24H_2O$, wurde von Urbain und Lacombe[872]) durch Zusatz der berechneten Menge $Bi(NO_3)_3$ zu einer Lösung von $Mn(NO_3)_2$ in wenig heißer HNO_3 (vom spezifischen Gewicht 1,3) erhalten. Das Salz entspricht den Doppelsalzen des Wismutnitrats mit Mg-, Ni-, Co-, Zn-Nitrat. Da diese mit den Doppelnitraten der seltenen Erden isomorph sind, so kann man auch die Kristallisation des Manganwismutnitrats durch Impfen mit einigen Kriställchen von Magnesiumdidymnitrat einleiten.

Manganwismutnitrat ist im Vergleich mit den analogen Mg-, Ni-, Co- und Zn-Salzen am wenigsten beständig. Seine Färbung ist blaßrosa, es schmilzt bei 43 bis 44° ohne Zersetzung. Seine Dichte ist 2,42 bei 16°, die Löslichkeit in HNO_3 vom spezifischen Gewicht 1,325 bei 16° 0,3742 Mol/l oder 657,7 g in 1 Liter des Lösungsmittels.

Manganonitrat und die Nitrate der dreiwertigen seltenen Erden. Schon vor langer Zeit war von mehreren Forschern[873–877]) die Beobachtung gemacht worden, daß die Nitrate der seltenen Erden mit Mg-, Zn-, Co-, Ni-, und Manganonitrat Doppelnitrate von der allgemeinen Formel



$$Me^{II}_3\,[Me^{III}(NO_3)_6]_2 \cdot 24\,H_2O$$

bilden. Die Verwendung der Manganodoppelnitrate der seltenen Erden zur fraktionierten Kristallisation an Stelle der Ammoniumdoppelnitrate oder der entsprechenden Magnesiumsalze hat zu ungeahnten Vereinfachungen bei der Darstellung des Samariums, des Neodyms und des Praseodyms geführt.

Das Manganodoppelnitrat des Cers wurde von Lange und Ziesche, das des Lanthans von Damour und Sainte-Claire Deville dargestellt und von Descloizeaux kristallographisch untersucht. Die Manganodoppelnitrate des Praseodyms, Neodyms und Samariums stellte Jantsch[878]) dar. Nur die Darstellung des Gadoliniummanganonitrats gelingt wegen seiner zu großen Löslichkeit nicht.

Die Darstellung dieser Doppelnitrate ist sehr einfach. Man läßt die Lösung stöchiometrischer Mengen der Einzelsalze kristallisieren und reinigt durch Umkristallisation. Arbeitet man in saurer Lösung, so ist es zweckmäßig, etwas H_2O_2 hinzuzusetzen, um höhere Oxydationsstufen auszuschalten. Die Ausbeuten sind gut.

Die einzelnen Doppelnitrate kristallisieren in großen, gut ausgebildeten, tafelförmigen Kristallen, die der trigonal-skalenoedrischen Klasse angehören. Sie sind hygroskopisch. Die Manganodoppelnitrate der seltenen Erden sowie die entsprechenden Mg-, Zn-, Ni- und Co-Verbindungen bilden eine isomorphe und in ihren physikalischen Eigenschaften ganz analoge Reihe.

Aussehen der einzelnen Salze:

Cerosalz	rosenrote Kristalle,
Praseodymsalz	große hellgelbgrüne, durchsichtige Kristalle,
Neodymsalz	kleine hellviolettrote Kristalle,
Samariumsalz	kleine rötlichgelbe, undurchsichtige Kristalle,
Lanthansalz	Angaben fehlen.

Die Doppelnitrate verlieren beim Erhitzen auf 120° einen Teil ihrer Salpetersäure. Jantsch fand folgende physikalische Konstanten:

Doppelnitrat	Schmelzpunkt	Löslichkeit in HNO_3 von d_4^{16} 1,325 bei 16° Mol in 1 Liter	g Salz in 1 Liter Lösungsmittel bei 16°	Dichte d_4^0	Molekular-Volumen
La	87,2°	0,1192	193,1	2,080	778,6
Ce	83,7°	0,1103	178,8	2,102	771,6
Pr	81,0°	0,1442	234,0	2,109	769,3
Nd	77,0°	0,1816	296,0	2,114	771,0
Sm	70,2°	0,3047	500,4	2,188	750,3

Manganonitrat und die Nitrate vierwertiger seltener Erden.

$MnCe(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$ erhielten Meyer und Jacobi[879]) in allerdings nicht ganz reinem Zustande beim Zusatz einer gekühlten Manganonitratlösung zu einer ebenfalls gekühlten Cerinitratlösung in HNO_3 vom spezifischen Gewicht 1,4. Beim Stehen über KOH und H_2SO_4 schieden sich Mangandioxydhydrat und daneben große dunkelrote Kristallaggregate des Doppelsalzes aus übereinander liegenden flachen Tafeln ab. Die Kristalle sind gegen Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich, und zersetzen sich unter Abscheidung von MnO_2. Nur in konzentrierter HNO_3 lösen sie sich glatt auf.

$MnTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$. Die stark eingeengte, gemischte Lösung der Einzelsalze scheidet fast farblose Kristallaggregate ab, die aus übereinander liegenden Tafeln bestehen und mit Thornitrat vermischt sind[879]).

Andere Doppelverbindungen des Manganonitrats.

$Mn(NO_3)_2 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$.[509, 509c, 879a, 880])

$Mn(NO_3)_2 \cdot HgO \cdot 4H_2O$. Quecksilberoxyd löst sich schon in der Kälte in $Mn(NO_3)_2$-Lösung auf; aus der Lösung erhält man klinorhombische Lamellen der Doppelverbindung[880]).

$Mn(NO_3)_2 \cdot Hg(CN)_2 \cdot 5H_2O$[881]).

$Mn(NO_3)_2 \cdot 2N_2H_4$. Weißes, beim Erhitzen verpuffendes Pulver[524]).

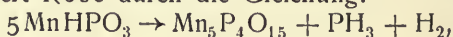
$Mn(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_5N$[543]).

$Mn(NO_3)_2 \cdot 10H_2O \cdot 2C_6N_4H_{12}$ (Hexamethylentetramin), glasartige Täfelchen[577a]).

$Mn(NO_3)_2 \cdot 2K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot H_2O$[882, 883]).

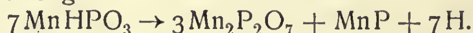
Manganohypophosphit, $Mn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$[884–886]), entsteht durch Umsetzung aus $Ba(H_2PO_2)_2$ und $MnSO_4$ oder aus $Ca(H_2PO_2)_2$ und MnC_2O_4. Kleine rosenrote, glänzende, anscheinend monokline Prismen (nach Rammelsberg) oder Skalenoeder (nach Wurtz). Es ist luftbeständig und verliert erst bei etwa 150° Wasser.

Manganophosphit, $MnHPO_3 \cdot H_2O$[887, 888]), wird durch Neutralisation der phosphorigen Säure vermittelst $MnCO_3$ oder durch Umsetzung eines Manganosalzes mit Ammoniumphosphit dargestellt. Es ist ein rötlichweißes, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, löst sich aber leicht in Lösungen von $MnCl_2$ oder $MnSO_4$. In lufttrockenem Zustande hat es die obige Zusammensetzung, verliert aber über konzentrierter H_2SO_4 $^1/_3$ seines Kristallwassers, die übrigen $^2/_3$ dagegen erst bei 200°. Auf höhere Temperatur erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von Phosphat und Phosphorwasserstoff. Diese Zersetzung formuliert Rose durch die Gleichung:



$$5MnHPO_3 \rightarrow Mn_5P_4O_{15} + PH_3 + H_2,$$

dagegen Rammelsberg:

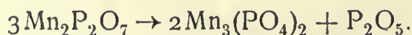


$$7MnHPO_3 \rightarrow 3Mn_2P_2O_7 + MnP + 7H.$$

Nach Vanino[888a]) reagiert die Lösung des Manganophosphits mit K_2S nur sehr langsam.

Manganohypophosphat ist nicht bekannt, wohl aber ein Doppelsalz mit Kaliumhypophosphat[889]), $K_2MnH_4(PO_3)_4 \cdot 3H_2O$, das aus einer heißen Lösung von Kaliumhydrohypophosphat beim Zusatz von siedendheißer Ammoniummanganosulfatlösung, als anfangs amorpher, etwas rötlicher, später vollkommen kristallinischer und weißer Niederschlag ausfällt. Bei 120° ist das Salz noch beständig; bei längerem Erhitzen auf 150° verliert es 2 Mol Wasser, bei weiterer Temperaturerhöhung zersetzt es sich unter Abgabe von Phosphorwasserstoff.

Manganophosphate. Trimanganoorthophosphat. Wasserfreies $Mn_3(PO_4)_2$[890]) wird durch Wasserabspaltung beim Erhitzen der Hydrate auf zweckentsprechende Temperatur erhalten. Nach Struve[891]) entsteht es auch, wenn man Manganopyrophosphat im Wasserstoffstrom längere Zeit auf Weißglut erhitzt:



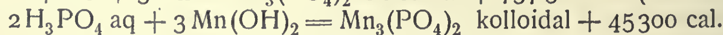
$$3Mn_2P_2O_7 \rightarrow 2Mn_3(PO_4)_2 + P_2O_5.$$

Dabei entweichen PH_3 und P, und an den Wandungen des Porzellanrohres bildet sich Manganphosphid.

Bildungswärme:



$$2P + 8O + 3Mn = Mn_3(PO_4)_2 \text{ kolloidal} + 737\,500 \text{ cal (Berthelot).}$$



$$2H_3PO_4 \text{ aq} + 3Mn(OH)_2 = Mn_3(PO_4)_2 \text{ kolloidal} + 45\,300 \text{ cal.}$$

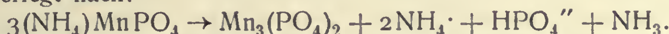
Der bei der Fällung von $MnCl_2$-Lösung mit Natriumphosphat entstehende kolloidale Niederschlag wird rasch kristallinisch, indem sich das Doppelsalz $NaMnPO_4$ bildet; diese Reaktion liefert noch 7500 cal.

Vom Orthophosphat des Mangans sind mehrere Hydrate bekannt:

$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$[639, 892–894]) fällt aus Manganosalzlösung durch überschüssige Na_2HPO_4-Lösung als weißer, amorpher Niederschlag. Das Salz ist in Wasser fast unlöslich, dagegen löslich in verdünnten, auch schwachen Säuren. Es verliert bei gewöhnlicher Temperatur über konzentrierter H_2SO_4 einen Teil seines Wassers[895]). Beim Erwärmen auf 100° verliert es 4 Mol Wasser, die übrigen 3 erst bei Rotglut. Durch Alkalien wird das Salz zersetzt, dagegen nicht oder nur sehr langsam durch Wasser (s. w. u. beim Pentahydrat). Es löst sich etwas in Lösungen von Ammoniumchlorid,

-sulfat, -nitrat, -succinat auf, desgleichen in Wasser in Gegenwart von CO_2 unter Druck[896]).

$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$. Das Ammoniumdoppelsalz $(NH_4)MnPO_4$ wird durch Wasser zerlegt nach:



$$3(NH_4)MnPO_4 \rightarrow Mn_3(PO_4)_2 + 2NH_4^{\cdot} + HPO_4'' + NH_3.$$

Das Manganophosphat hinterbleibt bei längerem Behandeln in Form des Pentahydrats[897]). Mit diesem ist vielleicht auch das Hydrat identisch, das beim Behandeln von $MnHPO_4$ mit kaltem Wasser erhalten wurde und $4\frac{1}{2}$ bis $5\frac{1}{2}$ Mol H_2O enthielt[895]).

Beim Schütteln des Pentahydrats mit Wasser bei 25° tritt hydrolytische Spaltung unter Abgabe von Phosphorsäure ein. Grossmann[897]) konnte dabei infolge der Langsamkeit des Vorgangs in der Lösung einen Grenzwert der Leitfähigkeit nicht beobachten. Manganoion geht nicht in Lösung; wahrscheinlich bildet sich als Bodenkörper Manganohydroxyd oder ein basisches Salz.

$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$. Beim Kochen von $MnCO_3$ mit überschüssiger Phosphorsäure, ferner beim Erhitzen von $MnHPO_4$ mit Wasser auf 100° oder schneller auf 140°[895, 898]) entsteht dieses Hydrat in kleinen, stark glänzenden Kristallkörnern. Das Salz kommt in der Natur als Reddingit vor[899]).

Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° geht es in das Monohydrat $Mn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ über (Debray).

Auch ein Hydrat mit 3,5 H_2O ist angegeben worden[894, 895]).

Manganwagnerit, $Mn_3(PO_4)_2 \cdot MnCl_2$, wurde beim Zusammenschmelzen von Ammoniumphosphat und überschüssigem $MnCl_2$ und Ausziehen der Schmelze mit Wasser in Form von verfilzten Kristallen erhalten[900]).

Manganapatit, $3Mn_3(PO_4)_2 \cdot Mn(ClF)_2$, entsteht beim Zusammenschmelzen von 2 Teilen MnF_2, 5 Teilen $(NH_4)_2HPO_4$ mit überschüssigem $MnCl_2$ im Kohletiegel[900, 901]).

Manganbromapatit, $3Mn_3(PO_4)_2 \cdot MnBr_2$[902]).

Fairfieldit $(Mn, Ca)_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$[899]).

Manganohydroorthophosphat, $MnHPO_4$. Das wasserfreie Salz wird durch Erhitzen seines Trihydrats (s. u.) auf 200° oder durch Einwirkung von siedendem Alkohol auf $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ erhalten[892, 895, 903, 904]).

Zur Darstellung des Trihydrats fällt man eine $MnSO_4$-Lösung mit Na_2HPO_4-Lösung in geringem Überschuß, teilt Lösung und Niederschlag in zwei gleiche Teile, setzt zu der einen Hälfte HCl oder HNO_3, bis sich die Fällung aufgelöst hat, und vereinigt sie alsdann mit der anderen; nach einiger Zeit scheiden sich farblose, rhombische Tafeln von $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$ ab. Nach Heintz kocht man $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$ mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge H_3PO_4, wobei $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$ zurückbleibt. Debray digeriert eine H_3PO_4-Lösung bei 70° mit überschüssigem $MnCO_3$ und fällt das saure Salz aus der Lösung durch Alkohol.

Das Trihydrat verliert wenig oberhalb 100° 2,5 Mol Wasser, den Rest erst bei 200°[895]). Bei höherer Temperatur entsteht Pyrophosphat $Mn_2P_2O_7$. Durch fortgesetzte Einwirkung von Wasser wird dreibasisches Salz gebildet.

Das Salz löst sich in Lösungen von Ammoniumchlorid, -sulfat, -nitrat auf, in geringem Maße auch in anderen Salzlösungen, ein Umstand, der die Umwandlung der amorphen in die kristallinische Modifikation erleichtert.

Lithiummanganoorthophosphat, $LiMnPO_4$, kommt in der Natur als Lithiophilit vor[905]).

Natriummanganoorthophosphat[906]), $NaMnPO_4$, entsteht beim Auflösen von MnO in geschmolzenem Natriumortho- oder -pyrophosphat. Rhombische Kristalle vom spezifischen Gewicht 3,1 bei 20⁰.

Kaliummanganoorthophosphat[906, 907]), $KMnPO_4$, wird erhalten durch Schmelzen von KPO_3 mit überschüssigen Manganoxyden oder von K_3PO_4 oder $K_4P_2O_7$ mit Manganoxyden und KCl; ferner beim Schmelzen von $MnHPO_4$ mit einem großen Überschuß von Kaliumsulfat. Hellrosafarbenes, kristallinisches, wahrscheinlich rhombisches Pulver von der Dichte 3,2 bei 20⁰.

Ammoniummanganoorthophosphat, $(NH_4)MnPO_4 \cdot H_2O$[359, 892, 897, 898, 908—917]). Mangan kann aus Manganosalzlösungen quantitativ als Ammoniummanganoorthophosphat gefällt werden. Dazu wird eine ziemlich verdünnte Lösung eines Manganosalzes mit Ammoniumchlorid und einer kalt gesättigten Lösung von Na_2HPO_4 versetzt, tropfenweise Ammoniak in geringem Überschuß hinzugefügt und das Gemisch so lange zum Sieden erhitzt, bis der Niederschlag seidenglänzend und kristallinisch geworden ist.

Beim Erhitzen auf 110 bis 120⁰ verliert das Salz sein Kristallwasser noch nicht. Beim Glühen hinterläßt es $Mn_2P_2O_7$. Wie oben erwähnt, wird das Salz durch Wasser nach der Gleichung

$$3(NH_4)MnPO_4 + 8H_2O \rightarrow Mn_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O + NH_3 + (NH_4)_2HPO_4$$

in Manganoorthophosphat zersetzt[897]). Aus der Analyse der mit dem Doppelsalz und seinem Hydrolysenprodukt im Gleichgewicht befindlichen Lösung folgt, daß 1 l Wasser 0,3032 g Ammoniummanganophosphat umzusetzen vermag. In Lösungen von Dinatriumphosphat, Diammoniumphosphat, Ammoniumchlorid und Manganosulfat, d. i. von Stoffen, die eine oder mehrere der auf der rechten Seite der Hydrolysengleichung auftretenden Ionen enthalten, ist die Umsetzung des Doppelsalzes eine etwas geringere, wie dies auch theoretisch zu erwarten ist. Dagegen ist die Zersetzung des Doppelsalzes durch 0,005 n Phosphorsäure eine weitergehende (1,798 g Salz auf 1 l Lösungsmittel), was jedenfalls auf der Verringerung der PO_4'''-Ionenkonzentration durch das Ansäuern beruht. Durch Essigsäure und Kohlensäure wird Ammoniummanganophosphat nicht unmittelbar in die betreffenden Manganosalze übergeführt, sondern zuerst ebenfalls in $Mn_3(PO_4)_2$.

Mit Ammoniak bildet $(NH_4)MnPO_4$ Manganohydroxyd; deshalb ist bei der Fällung des Mangans als Ammoniummanganophosphat ein größerer Überschuß von Ammoniak zu vermeiden.

Manganodihydroorthophosphat, $MnH_4(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$[892, 895]). Löst man drei- oder zweibasisches Manganophosphat oder feuchtes, bei Luftabschluß ausgewaschenes Manganosulfid in Phosphorsäure, so scheiden sich kleine, prismatische Kristalle des einbasischen Salzes aus der Lösung ab, die durch Pressen zwischen Fließpapier oder durch Waschen mit alkoholfreiem Äther gereinigt werden können. Das Salz hält sich an trockener Luft unverändert, nicht aber an feuchter. Es verliert bei 100⁰ ein Mol Wasser. Durch Wasser wird es unter Abspaltung von Säure zersetzt, und zwar, wie Erlenmeyer und Heinrich feststellten, durch kaltes Wasser zu $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$, während warmes Wasser das noch weniger saure Salz $Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ liefert.

Viard[918]) hat diese Zersetzung etwas näher bei 0⁰ und bei 100⁰ untersucht. Verschiedene Mengen Monomanganophosphat wurden mit 100 g Wasser mehrere Tage in Berührung gelassen und die Lösung alsdann analysiert.

Bei 0° ergab sich:

g $MnH_4(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ angewandt auf 100 g H_2O	Molarverhältnis P_2O_5:MnO in der Lösung	g MnO im Liter	g P_2O_5 im Liter
10	1,06	19,75	41,90
20	1,14	33,39	76,04
100	1,19	97,42	232,05

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß die Zusammensetzung der Lösung um so mehr von der des ursprünglichen Bodenkörpers abweicht, je größer die angewandte Salzmenge ist; so ist es möglich, 1 g Salz ohne merkliche Zersetzung in 100 g Wasser aufzulösen.

Für die Temperatur von 100° wurden dagegen die folgenden Zahlen erhalten:

g $MnH_4(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ angewandt auf 100 g H_2O	Molarverhältnis P_2O_5:MnO in der Lösung	g MnO im Liter	g P_2O_5 im Liter
0,5	1,24	0,926	2,29
1	1,38	1,56	4,30
2	1,56	2,65	8,25
5	1,75	5,43	19,06
10	1,85	9,87	36,55
20	**1,88**	**18,00**	**67,80**
30	1,83	26,39	96,75
50	1,75	41,53	145,27
100	1,65	70,53	232,59
150	1,55	93,52	290,08
200	1,55	106,04	330,12
250	1,54	115,42	354,25
300	1,54	122,70	377,87
400	1,52	133,77	405,95

Aus der Tabelle ersieht man, daß mit wachsenden Mengen des angewandten Salzes das Molarverhältnis P_2O_5:MnO ein Maximum erreicht, um nachher wieder langsam abzufallen. Solange die angewandte Menge unterhalb 20 g Salz für 100 g Wasser bleibt, erfolgt die Zersetzung in ganz analoger Weise wie die des Ba- und des Ca-Phosphats bei 0° und 100° und die des Monomanganophosphats bei 0°[919–921]). Das Produkt der Zersetzung ist bei 100° immer $Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$.

Elektrolyse. Elbs und Frei[382]) erhielten bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Manganophosphat, die durch Behandeln von $MnCO_3$ mit H_3PO_4-Lösung hergestellt war, Mangandioxyd und die bekannte amethystrote Lösung von Manganiphosphat.

$Na_4Mn(PO_4)_2$ entsteht ähnlich wie das oben erwähnte Salz $NaMnPO_4$ bei Anwendung eines Überschusses von Natriumpyrophosphat[906]). Spezifisches Gewicht 2,7 bei 20°.

$Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ bildet sich als rosafarbenes Pulver, wie oben angegeben ist, bei der Zersetzung von $MnH_4(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ mit heißem Wasser. Nach de Schulten[922]) wird es in der Form des natürlichen Hureaulits erhalten, wenn man $MnCO_3$ in Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1,1 bis zur Sättigung auflöst, die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt und tropfen-

weise 0,3prozentiges Ammoniak hinzufügt. Monokline Prismen von der Dichte 3,175 bei 15°.

Manganopyrophosphat. Das wasserfreie Salz $Mn_2P_2O_7$ entsteht durch Entwässerung seiner Hydrate oder durch Erhitzen von $MnHPO_4$ oder $(NH_4)MnPO_4$. Es ist weiß und hat die Dichte 3,5847 bei 20°, 3,5742 bei 26° [923]).

Das Trihydrat $Mn_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$ wird durch Fällen von $MnSO_4$ mit $Na_4P_2O_7$ erhalten. Es ist ein weißes amorphes Pulver, das sich nicht in $MnSO_4$-Lösung, wohl aber in $Na_4P_2O_7$- und noch leichter in $K_4P_2O_7$-Lösung löst [924—927]). Beim Erhitzen auf 100° verliert das Trihydrat noch kein Wasser, bei 120° gehen $2H_2O$ fort, und es hinterbleibt das Monohydrat $Mn_2P_2O_7 \cdot H_2O$.

Ein Hydrat mit $9H_2O$ ist von Pahl angegeben worden [928]).

Manganodihydropyrophosphat, $MnH_2P_2O_7 \cdot 4H_2O$, scheidet sich aus der Lösung des soeben erwähnten Salzes in Oxalsäure in kleinen rhombischen Prismen ab [928]).

Natriummanganopyrophosphate. $Na_2MnP_2O_7$ bildet sich beim Zusammenschmelzen von Phosphorsalz oder $NaPO_3$ mit MnO. Große, schiefe Prismen vom spezifischen Gewicht 2,9 bei 20° [906, 929]).

$Na_4Mn_2(P_2O_7)_2 \cdot 9H_2O$. Setzt man zu einer $Na_4P_2O_7$-Lösung so lange $MnSO_4$ hinzu, als der anfänglich entstehende Niederschlag sich noch auflöst, so scheiden sich beim Sieden aus der Lösung mikroskopische Prismen des Doppelsalzes ab [928]). Für die Stabilität dieses Komplexes spricht die Tatsache, daß das Mangan aus der Lösung des Manganopyrophosphats in Natriumpyrophosphat durch NH_3, $(NH_4)_2S$, $K_4Fe(CN)_6$ nicht gefällt wird.

$2Na_4P_2O_7 \cdot 3Mn_2P_2O_7 \cdot 24H_2O$. Zur Darstellung erwärmt man überschüssiges $Mn_2P_2O_7$ mit $Na_4P_2O_7$-Lösung so lange, bis der Bodenkörper vollkommen kristallinisch geworden ist. Das Salz schmilzt beim Glühen und erstarrt beim raschen Erkalten zu einem dunkelroten Glase, bei langsamer Abkühlung dagegen zu einer hellroten Kristallmasse [928]).

Kaliummanganopyrophosphate. $K_2MnP_2O_7$ wird ähnlich wie das entsprechende Natriumsalz erhalten. Rosa gefärbte, in verdünnten Säuren lösliche Prismen von der Dichte 3,1 bei 20° [906]).

$K_2MnP_2O_7 \cdot 8H_2O$ wird ähnlich wie das entsprechende Natriumsalz dargestellt. Mikroskopische, hexagonale Schuppen oder Prismen [928]).

$K_8Mn_2(P_2O_7)_3 \cdot 10H_2O$ wird aus der Lösung von $Mn_2P_2O_7$ in $K_4P_2O_7$ in Form von mikroskopischen, spitzen, fast farblosen Kristallen erhalten [928]).

Ammoniumnatriummanganopyrophosphat, $NH_4NaMnP_2O_7 \cdot 3H_2O$, scheidet sich aus Lösungen von $Mn_2P_2O_7$ in $Na_4P_2O_7$, die NH_4-Salze enthalten, beim längeren Stehen oder Erwärmen ab. Weiße, nahezu unlösliche, luftbeständige Kristalle. Alkalisulfide fällen aus der Lösung kein MnS [930, 931]).

Manganometaphosphate. Entsprechend der Existenz von mehreren Metaphosphorsäuren sind verschiedene Manganometaphosphate bekannt. Die im folgenden angeführten Salze werden in Anlehnung an die Behandlung der Metaphosphate in Band III, 3, S. 448 u. f. besprochen.

Manganodimetaphosphat (nach Fleitmann, d. i. Manganotetrametaphosphat nach Warschauer oder Trimetaphosphat nach Tammann) [932—934]). $Mn(PO_3)_2$ entsteht wasserfrei beim Erhitzen eines Manganosalzes, z. B. des Sulfats oder Orthophosphats, mit überschüssiger H_3PO_4 auf etwa 400°. Das

Salz ist ein rötlichweißes Pulver, das in Wasser und verdünnten Säuren praktisch unlöslich ist, sich aber in konzentrierter H_2SO_4 löst. Es reagiert mit Na_2CO_3 unter Bildung des Natriumdimetaphosphats.

$Mn(PO_3)_2 \cdot 4H_2O$ entsteht durch doppelte Umsetzung von Ammoniumdimetaphosphat und $MnCl_2$. Rötlichweiße Kristalle, die bei 100° noch kein Wasser verlieren und beim Glühen die wasserfreie Verbindung liefern. Tammann[934]) fand einen etwas höheren Wassergehalt und gab daher die Formel 1,5 $[Mn(PO_3)_2] \cdot 6{,}5H_2O$ an.

Ammoniummanganodimetaphosphat, $(NH_4)_2Mn(PO_3)_4 \cdot 4H_2O$[933, 939]), bildet sich aus den Einzelsalzen. Es löst sich in 83 Teilen Wasser und wird bei 150° wasserfrei..

Manganotrimetaphosphat (nach Fleitmann, Wiesler, d. i. Manganodimetaphosphat nach Tammann)[935—937]) wird beim Zusatz von konzentrierter Natriumtrimetaphosphatlösung zu überschüssiger gesättigter $MnCl_2$-Lösung in kleinen, weißen, triklinen Kriställchen von der Zusammensetzung $Mn_3(PO_3)_6 \cdot 11H_2O$ erhalten. Es verliert beim Erhitzen sein Kristallwasser, schmilzt aber beim Glühen nicht. Es ist in kaltem Wasser nur wenig löslich. Die kalt gesättigte Lösung reagiert mit NH_3, $(NH_4)_2S$, NaOH, Na_2CO_3 nur langsam oder erst beim Erwärmen[935]).

Wiesler fand für die Äquivalentleitfähigkeit bei 25° folgende Werte:

$^1/_6$ $[Mn_3(PO_3)_6 \cdot 11H_2O]$ in v Liter.

v	32	64	128	256	512	1024	2048
Λ	33,6	39,7	47,8	58,0	71,3	90,3	111,7

$\Delta_{1024-32} = 56{,}5.$

Tammann[934]) erhielt in ähnlicher Weise ein Hydrat $Mn_3(PO_3)_6 \cdot 9H_2O$, das aber nach seinen Beobachtungen bei heller Rotglut schmilzt; die Löslichkeit wird zu 9,7 g in 1000 g Wasser bei 20° angegeben.

Natriummanganotrimetaphosphat, $NaMn(PO_3)_3$ oder $Na_2Mn_2(PO_3)_6$, wurde von Schjerning[938]) durch Zusammenschmelzen von Manganoorthophosphat, Phosphorsalz und Orthophosphorsäure erhalten. Beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser hinterbleibt das Salz in farblosen Kristallen. Gegen verdünnte Säuren und Basen ist es beständig, löst sich aber in konzentrierter H_3PO_4 und H_2SO_4.

Manganotetrametaphosphat (Glatzel[939])), $Mn_x(PO_3)_{2x}$ wird wie das Dimetaphosphat dargestellt, nur wird die Mischung auf dunkle Rotglut erhitzt, bis das Dimetaphosphat schmilzt. Lange, schwach violett gefärbte Nadeln, die ein blaßrotes Pulver bilden. Das Salz schmilzt bei Rotglut; beim raschen Erkalten der Schmelze bildet sich ein braungelbes Glas.

$Mn_x(PO_3)_{2x} \cdot 5xH_2O$ entsteht aus dem entsprechenden Natriumsalz durch Umsetzung mit $MnCl_2$. Schwach rötliche, kristallinische Krusten, die sich in 98 Teilen Wasser lösen und bei 200° wasserfrei werden.

Manganohexametaphosphat, $Mn_3(PO_3)_6 \cdot aq$[924, 939, 940]). Beim Vermischen einer Lösung von $MnSO_4$ mit einer Lösung des Grahamschen Natriummetaphosphats entsteht eine milchige, rötlichweiße Trübung, aus der sich bei längerem Stehen ölartige Tropfen absetzen. Die Masse trocknet an der Luft zu einem schönen hellrosafarbenen, durchsichtigen Glase. Das Salz ist in Wasser fast gar nicht, in Säuren dagegen leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt es mit schwach rötlicher Farbe.

Natriummanganooktometaphosphat, $Na_2Mn_3(PO_3)_8$, entsteht nach

Holländer (s. Tammann[934])) beim Zusammenschmelzen von $MnSO_4$ mit Phosphorsalz in äquimolaren Mengen. Hellrosafarbene, schlecht ausgebildete Würfel, die infolge innerer Spannung Doppelbrechung zeigen. Das Salz löst sich in konzentrierter H_2SO_4, nicht aber in anderen Säuren.

Manganodekametaphosphat[934]) (Manganopentametaphosphat), $Mn_5(PO_3)_{10} \cdot 12H_2O$. Das wenig lösliche Ammoniumdekametaphosphat wird in der Kälte mit einer $MnSO_4$-Lösung mehrere Wochen in Berührung gelassen; dabei quillt es zu einer harzigen Masse auf, die sich in einem Überschuß von $MnSO_4$-Lösung klar auflöst. Aus dieser Lösung fällt Wasser Flocken von der obigen Zusammensetzung aus, die sich zu einer harzigen, zähen Masse vereinigen.

Manganotrinatriumtriphosphat, $Na_3MnP_3O_{10} \cdot 12H_2O$[941]). Beim Umsatz von $MnSO_4$-Lösung mit einer Lösung von Natriumtriphosphat $Na_5P_3O_{10}$ (durch Schmelzen von $Na_4P_2O_7$ und $NaPO_3$ erhalten) entsteht anfangs ein rötlicher Niederschlag, der sich mit überschüssigem Natriumsalz zu einer rosa gefärbten Flüssigkeit löst; aus dieser Lösung kristallisiert das obige Salz allmählich in mikroskopisch feinen Prismen mit rechtwinkliger Begrenzung.

Manganosulfophosphat, $Mn_3(PS_4)_2$[942, 943]). Zur Darstellung erhitzt man ein Gemenge von 3 Mol MnS (auf trockenem Wege bereitet) und 2 Mol P_2S_5 in einer Glasretorte, destilliert das überschüssige P_2S_5 ab und reinigt das zurückbleibende Manganosulfophosphat von etwas beigemengtem MnS durch vorsichtiges Erwärmen mit verdünnter Salzsäure.

$Mn_3(PS_4)_2$ bildet grüne Kristallschuppen, welche in schiefer Beleuchtung silberglänzend sind, sich fettig wie Speckstein anfühlen und die Haut grünlich färben. Es verbrennt, ohne zu schmelzen, zu SO_2 und einer weißen Masse. Beim Glühen unter Luftabschluß destilliert P_2S_5 fort, und es bleibt MnS zurück. Das Salz ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelwasserstoff und Eisessig, wird durch HCl nicht angegriffen, wohl aber durch HNO_3; verdünnte H_2SO_4 ist ohne Wirkung, konzentrierte H_2SO_4 liefert SO_2.

Über Manganosalze von Stickstoffphosphorsäuren siehe[944–946]).

Manganoarsenite sind besonders in feuchtem Zustand und bei erhöhter Temperatur leicht veränderliche Stoffe; sie werden aus Manganosalzen und Alkaliarseniten erhalten.

Trimanganoarsenit[948]), $3MnO \cdot As_2O_3 \cdot 3H_2O = Mn_3(AsO_3)_2 \cdot 3H_2O$, fällt aus einer nahezu mit Essigsäure neutralisierten Lösung von K_3AsO_3 beim Zusatz von Manganoacetatlösung. Der hellrote Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und über H_2SO_4 in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet.

Außerdem sind noch ein basisches und ein saures Arsenit bekannt.

$5MnO \cdot As_2O_3 \cdot aq$[949]) entsteht aus Natriummetaarsenit mit überschüssiger $MnSO_4$-Lösung. Der käsige, weiße Niederschlag, der zuerst entsteht, wird bald rosenrot, später braun. Beim Glühen wird er weiß und verliert As_2O_3.

$3MnO \cdot 2As_2O_3$[948, 950, 951]) fällt aus verdünnter $MnSO_4$-Lösung beim Zusatz von saurem Kaliumarsenit als weißer, käsiger Niederschlag, der an der Luft schnell rosenrot und später braun wird.

Manganoarsenate. Trimanganoorthoarsenat, $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot H_2O$[952]),

entsteht beim Erhitzen einer Lösung von überschüssigem $MnSO_4$ und Na_3AsO_4 auf 175° in feinen, kastanienbraunen Nädelchen. Es bildet mehrere Doppelsalze mit Manganohaloiden:

Manganchloroarsenwagnerit, $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot MnCl_2$, entsteht beim Zusammenschmelzen von Ammoniumarsenit mit einem großen Überschuß von $MnCl_2$ [953]).

Manganbromoarsenwagnerit, $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot MnBr_2$, entsteht analog der Chlorverbindung [902]).

Manganbromoarsenapatit, $3Mn_3(AsO_4)_2 \cdot MnBr_2$, bildet sich wie die vorige Verbindung, aber bei Anwendung von weniger $MnBr_2$ und Zusatz von $NaBr$ [902, 509c]).

Manganohydroarsenat, $MnHAsO_4 \cdot H_2O$ [952]). Beim Behandeln von $MnCO_3$ mit einer 16 bis 17proz. Arsensäurelösung entsteht zunächst eine Gallerte, die aber beim Sieden der Lösung in kristallinisches Arsenat übergeht. Aus Lösungen von Diammoniumarsenat und $Mn^{\cdot\cdot}$-Ion scheinen nur Mischungen von $MnHAsO_4$ und $Mn_3(AsO_4)_2$ zu entstehen [954, 955]).

$MnHAsO_4 \cdot H_2O$ bildet kleine weiße Kristalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Beim Erhitzen mit Wasser entstehen basische Salze, beim Glühen das Pyroarsenat $Mn_2As_2O_7$. Nach Scheele geht beim längeren Erhitzen des Salzes auf Weißglut sämtliches Arsen fort. Glüht man das Salz für sich allein im H_2- oder CO_2-Strom oder ein Gemenge von ihm mit Schwefel im H_2-Strom, so verflüchtigt sich alles Arsen und es hinterbleibt MnO, bzw. MnS [956]). Das H-Atom dieses Hydroarsenats ist durch Alkali ersetzbar.

Kaliummanganoarsenat, $KMnAsO_4$. Zur Darstellung schmilzt man eine Mischung von KH_2AsO_4 und KCl und sättigt die Schmelze mit $MnCO_3$. Rosa gefärbte, durchsichtige Prismen [956]).

Ammoniummanganoarsenat, $(NH_4)MnAsO_4 \cdot 6H_2O$ [931]). Beim Vermischen von Arsensäure- oder Ammoniumarsenatlösung mit ammoniakalischer $MnCl_2$-Lösung fällt Manganoarsenat in Flocken aus, die sich allmählich in kristallinisches Manganoammoniumarsenat umsetzen. Rötliches, luftbeständiges Kristallpulver, das beim Erhitzen in Pyroarsenat übergeht, in Wasser sehr schwer löslich ist, und sich leicht in verdünnten Säuren auflöst.

Manganodihydroarsenat, $Mn(H_2AsO_4)_2$ [957, 958]), wird durch Auflösen von $MnCO_3$ in der berechneten Menge Arsensäure erhalten. Rechtwinklige, zerfließliche Blättchen. Auch von ihm sind Alkalidoppelsalze bekannt:

Tetranatriummanganoarsenat, $Na_4Mn(AsO_4)_2$, wird durch Zusatz von Manganooxyd zu einem geschmolzenen Gemenge von Pyro- oder Orthonatriumarsenat und $NaCl$ erhalten. Es bildet in gereinigtem Zustande rote, durchsichtige Dendriten [956]).

Manganopyroarsenat, $Mn_2As_2O_7$, bildet sich, wie schon erwähnt, beim Erhitzen von $MnHAsO_4$ oder $(NH_4)MnAsO_4$ sowie auch aus Manganiarsenat, $MnAsO_4 \cdot H_2O$ [956, 959]). Lefèvre erhielt das Pyrosalz durch Auflösen von MnO oder $MnCO_3$ in geschmolzenem Kaliummetaarsenit. Manganopyroarsenat bildet Lamellen, die gegen Wasser beständig sind und ohne Zersetzung zu einem dunkelroten Glase schmelzen. Dichte 3,68 bis 3,69 bei 23° (Lefèvre); 3,662 bei 25° (Clarke).

Natriummanganopyroarsenat, $Na_8Mn_2(As_2O_7)_3$, wird durch Sättigung von geschmolzenem NaH_2AsO_4 mit $MnCO_3$ dargestellt. Durchsichtige, farblose, gegen Wasser beständige Lamellen.

Manganoarsenate, deren Basizität zwischen derjenigen der Ortho- und Pyroarsenate liegt, $5MnO \cdot 2As_2O_5$, entstehen bei längerer Einwirkung von heißem Wasser auf Manganohydroarsenat, und zwar mit siedendem Wasser ein Pentahydrat, bei 150° im Einschmelzrohr ein Dihydrat[952]).

Natürliche Manganoarsenate. Nach Sjögren[960]) besitzen die wasserhaltigen Manganoarsenate von Nordmarken in Wermland folgende Zusammensetzung und Eigenschaften:

Sarkinit, $4MnO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$. Monoklin.

Allaktit, $7MnO \cdot As_2O_5 \cdot 4H_2O$. Monoklin; hyazinthrot oder olivengrün.

Hämafibrit, $6MnO \cdot As_2O_5 \cdot 5H_2O$. Rhombisch; braun bis granatrot.

Diadelphit (Hämatolit), $(Al, Mn^{III})AsO_4 \cdot 4MnO \cdot 4H_2O$.

Synadelphit, $2(Al, Mn^{III})AsO_4 \cdot 5MnO \cdot 5H_2O$. Monoklin, schwarzbraun bis schwarz.

Sie sollen durch Einwirkung von Arsensäurelösungen auf Manganosit, MnO, und Pyrochroit, $Mn(OH_2)$, entstanden sein. Die Arsensäure kann sich aus dem leicht verwitternden Berzeliit $(Ca, Mg, Mn, Na_2)_3(AsO_4)_2$ gebildet haben.

Ferner kommen in der Natur vor:

Brandtit, $(Ca_2Mn)AsO_4 \cdot 2H_2O$. Triklin. Spezifisches Gewicht 3,67.

Pyrrhoarsenit. Ein manganreicherer Berzeliit.

Rhodoarsenian, Chondroarsenit, Xanthoarsenit } Mg-, Ca-, auch Fe^{II}-haltige Manganoarsenate.

Manganosulfoarsenit. Lösungen von As_2S_3 in Alkalihydrosulfiden geben mit Manganosalzlösungen einen gelbroten Niederschlag, der getrocknet ein orangegelbes Pulver bildet und von HCl unter As_2S_3-Abscheidung zersetzt wird[962]).

Manganoorthosulfoarsenat, $Mn_3(AsS_4)_2$, entsteht aus dem Pyrosulfoarsenat durch NH_3. Blaß ziegelrot[962]).

Manganopyrosulfoarsenat, $Mn_2As_2S_7$. Frisch gefälltes As_2S_5 und MnS gehen, mit viel Wasser erhitzt, vollständig in Lösung; beim Eindampfen erhält man zuerst Schwefel, dann Pyrosulfoarsenat als zitronengelbes Pulver[962]).

Manganosulfoantimonit, $Mn_3Sb_2S_6$, fällt aus verdünnter K_3SbS_3-Lösung durch Manganosalz aus, bildet sich aber auch durch Zersetzung des folgenden Doppelsalzes mit Wasser. Schmutzig rosa, amorph[968]).

Kaliummanganosulfoantimonit, $KMnSbS_3$[968]), bildet sich wie das vorige Salz, aber aus konzentrierten Lösungen. Rosa gefärbt, kristallinisch.

Manganoantimonate. $Mn(SbO_3)_2 \cdot 5H_2O$[963]) fällt aus den Lösungen von $Na_2H_2Sb_2O_7$ und $MnSO_4$ als weißes Pulver. Bei 100° getrocknet, enthält es noch $2H_2O$, zwischen 150 und 200° verliert es fast alles Wasser.

$Mn(SbO_3)_2 \cdot 6H_2O = MnH_4(SbO_4)_2 \cdot 4H_2O$[964]) fällt aus Manganoacetatlösung durch Zusatz einer wässerigen Lösung von Antimonsäure als gelber Niederschlag, der beim Trocknen dunkler wird. Über konzentrierter H_2SO_4 verliert es $4H_2O$; erst bei 300° wird es wasserfrei.

$Mn(SbO_3)_2 \cdot 7H_2O$ erhält man durch Umsatz von $KSbO_3$- und $MnSO_4$-Lösungen[965]).

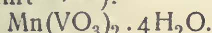
Melanostibian, (Mn^{II}, Fe^{II})-Antimonit[966]).

Magnetostibian, (Mn^{II}, Fe^{II}, Fe^{III}-Antimonat[966])). Basische (Mn^{II}, Fe^{II})-Antimonate sind: Manganostibiit, Hämatostibiit, Ferrostibian, Lamprostibian usw.[967]).

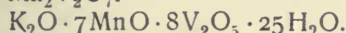
Manganosulfoantimonat[969]) fällt aus der Lösung von Na_3SbS_4 und $MnSO_4$ als rotbrauner Niederschlag, der sich beim Waschen und Trocknen verändert.

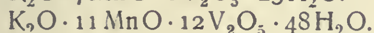
Manganoselenoantimonat siehe [970]).

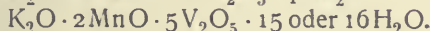
Manganovanadat, $Mn(VO_3)_2$ [971]), fällt aus Ammoniummetavanadatlösung durch $MnSO_4$ als braunrotes Pulver, das sich beim fortgesetzten Sieden mit der Lösung, aus der es sich abgeschieden hat, in rotbraune, sechsseitige Blättchen umwandelt. Ferner werden noch folgende Vanadate angeführt[972, 973]):

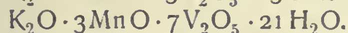

$Mn(VO_3)_2 \cdot 4H_2O$.


$Mn_2V_2O_7$.


$K_2O \cdot 7MnO \cdot 8V_2O_5 \cdot 25H_2O$.


$K_2O \cdot 11MnO \cdot 12V_2O_5 \cdot 48H_2O$.


$K_2O \cdot 2MnO \cdot 5V_2O_5 \cdot$ 15 oder $16H_2O$.


$K_2O \cdot 3MnO \cdot 7V_2O_5 \cdot 21H_2O$.

Manganoborate[588, 639, 672]) sind aus wässeriger Lösung in einheitlicher Zusammensetzung nicht zu erhalten. Manganohydroxyd löst sich in Borsäurelösung zu einer beständigen Lösung auf. Auch beim Behandeln einer Manganosalzlösung mit einem sehr großen Überschuß von heißer Boraxlösung wird eine klare Lösung erhalten.

Manganometaborat, $MnO \cdot B_2O_3 = Mn(BO_2)_2$ [974]), wurde von Guertler durch Zusammenschmelzen der Komponenten in berechneten Mengen dargestellt. Beim Abkühlen kristallisiert die Masse in langen, rosa gefärbten Nadeln, und zwar mit einer Kristallisationsgeschwindigkeit von 10 cm/min bei 850°. Der Schmelzpunkt liegt bei 920°. Die langen Nadeln zeigen deutliche Spaltbarkeit in der Richtung der Längsachse und in zwei Richtungen, welche gegen jene um 42° und 134° geneigt sind. Die Kristalle sind doppelbrechend, die Auslöschungsrichtung liegt 35° gegen die Längsachse geneigt. Bei rascher Abkühlung der Schmelze erhält man ein braunes Glas, das bei vorsichtigem Erhitzen auf die Erweichungstemperatur entglast und gleichzeitig wieder die schöne rosa Farbe annimmt.

Manganotetraborat, $MnO \cdot 2B_2O_3 = MnB_4O_7$ [974]). Trägt man $MnCO_3$ in geschmolzenes Borsäureanhydrid ein, so löst es sich rasch unter Abgabe der Kohlensäure. Die Schmelze trennt sich in zwei Schichten, von denen die obere hauptsächlich aus B_2O_3 besteht. Die untere Schicht ist kaffeebraun und klar. Erhitzt man sie auf der Bunsenflamme bis zur Erweichung, so entglast die Masse unter schwachem Erglühen und wird dabei hellbraunrosa. Beim Ausziehen der fein zerriebenen Masse mit Wasser bleiben Kristalle zurück, deren Zusammensetzung der Formel MnB_4O_7 entspricht. Die Entglasungstemperatur des Manganotetraborats liegt nach Guertler[975]) bei 670° ± 20°, die Schmelztemperatur bei 895°.

Das sogenannte Manganoborat, welches als Sikkativ für Öle verwendet wird, hat nach Endemann und Paisley[976]) eine sehr wechselnde Zusammensetzung, weil MnB_4O_7, das den Ausgangsstoff darstellt, beim Waschen mit Wasser zersetzt wird. Zu einem einheitlichen Produkt soll man gelangen, wenn man $MnCl_2$ mit einer $2Na_2O \cdot B_2O_3$ entsprechenden Lösung (aus Borax und NaOH) fällt, den abgeschleuderten Niederschlag mit wenig Wasser wäscht

und, nachdem man die in Lösung gegangenen Mangan- und Borsäuremengen ermittelt hat, das nahezu trockene basische Mn-Salz mit der berechneten Menge $B(OH)_3$ und wenig Wasser mengt. Je nach dem Grad des Trocknens erhält man dann Produkte von der Zusammensetzung $MnB_4O_7 + 3$ oder $5H_2O$ als weiße, leicht rötliche Pulver, deren Individualität jedoch, nach der Darstellungsweise zu urteilen, sehr zweifelhaft ist.

Manganoorthoborat, $3MnO \cdot B_2O_3 = Mn_3(BO_3)_2$ [830, 977–979]. Man schmilzt $MnCl_2$ oder $MnCO_3$ mit einem äquimolaren Gemenge von B_2O_3 und KHF_2. Nach dem Ausziehen mit Wasser bleiben braune, durchsichtige, auf polarisiertes Licht einwirkende Nadeln zurück.

Manganosesquiborat, $3MnO \cdot 2B_2O_3$ [977, 978]. Guertler[974] vermutet, daß dieses Borat in Wahrheit das Pyroborat $2MnO \cdot B_2O_3 = Mn_2B_2O_5$ ist.

Auch höhere Manganoxyde liefern mit B_2O_3 im Schmelzfluß nur Manganosalze. Beim Glühen von Mangandioxydhydrat auf 1250° bleibt Mn_3O_4 zurück, das bei stundenlangem Glühen keinen Sauerstoff abgibt. Setzt man aber zu MnO_2 Borsäure zu, so tritt unter stürmischer Sauerstoffentwickelung Reduktion zu zweiwertigem Mn ein. Man gelangt zu denselben Produkten wie bei der Verwendung des Mangancarbonats (Guertler).

$MnH_4(BO_3)_2 \cdot H_2O$(?) [980–982]. Hartley und Ramage geben an, daß dieses Salz aus $MnSO_4$-Lösung durch Fällen mit Boraxlösung erhalten wird, doch haben Endemann und Paisley andere Resultate erhalten.

Manganoaluminat, $MnAl_2O_4$ [814, 987, 988], wird bei kurzem Erhitzen eines Gemisches von 10 Teilen Tonerde und 230 Teilen Mn_3O_4 im elektrischen Kurzschlußofen als schwarzbraune Masse erhalten, welche durch Behandeln mit heißer Salzsäure in ein hellgelbes Kristallpulver übergeht. Dichte 4,12 bei 20°. Es ist härter als Quarz, unlöslich in Salzsäure, wird aber von Flußsäure, Salpetersäure und namentlich Schwefelsäure leicht aufgenommen und von Alkalien und Oxydationsmitteln angegriffen.

Manganocarbonat. Wasserfreies $MnCO_3$ kommt in der Natur als Manganspat (Rhodochrosit, Dialogit, Himbeerspat, Rotspat) vor, und zwar selten einigermaßen rein, vielmehr meist in isomorpher Mischung mit Calcium- (Manganocalcit), Magnesium- und Ferrocarbonat. Im roten Manganspat von Rheinbreitbach fand Bergmann 3,71 Proz. Kobaltcarbonat. Es werden auch Gemenge von Manganocarbonat und -silikat, $MnSiO_3$ gefunden. Über Analysen von natürlichen Manganocarbonatmineralien siehe [989].

Künstlich wurde wasserfreies Manganocarbonat von de Sénarmont[635, 990] durch Erhitzen von $MnCl_2$-Lösung mit Na_2CO_3 auf 160° oder mit $CaCO_3$ auf 140 bis 170° im evakuierten Rohr dargestellt. Er erhielt so ein schwach rosenrotes, kristallinisches Pulver, aber keine deutlichen Kristalle. Ähnlich gewinnt man Manganocarbonat in kristallinischem Zustande beim Erhitzen von $CaCO_3$ mit einer Lösung von $MnSO_4$ auf 200° (neben Calciumsulfat) (Hoppe-Seyler[991]), oder beim Erhitzen von $MnSO_4$-Lösung mit Wasserstoff auf 160 bis 180° (Weinschenk[579]), durch Behandeln von $MnCl_2$-Lösung mit Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbade oder durch rasches Erhitzen einer Lösung von frisch gefälltem Manganocarbonat in mit CO_2 gesättigtem Wasser (de Schulten[992]). Diese Verfahren laufen sämtlich darauf hinaus, daß das entstehende $MnCO_3$ unter mäßigem CO_2-Druck und bei Abschluß von Sauerstoff (Verhinderung von Hydrolyse und Oxydation) einige Zeit bis zur beginnenden Kristallisation erhitzt wird.

Wasserfreies Manganocarbonat kristallisiert in Rhomboedern (trigonal-skalenoedrisch), ist rosenrot bis himbeerrot und bräunt sich an der Luft infolge von Oxydation allmählich.

Dichte des natürlichen Manganspats 3,45 bis 3,60; die von de Schulten dargestellten winzigen, fast farblosen Rhomboeder hatten das spezifische Gewicht 3,65 bei 15°. Härte 3,5 bis 4,5.

Wasserhaltiges gefälltes Manganocarbonat. Manganosalze werden durch Alkalicarbonate, -bicarbonate und Ammoniumcarbonat gefällt. Die Zusammensetzung des Niederschlags ist je nach der Alkalität des Fällungsmittels mehr oder minder basisch; im allgemeinen erhält man Gemische von $Mn(OH)_2$ und $MnCO_3$, und nur aus mit CO_2 gesättigter $Mn^{\cdot\cdot}$-Lösung erhält man mittels $NaHCO_3$ mit Sicherheit reines $MnCO_3$; auch beim Auswaschen des Niederschlags muß, um der hydrolytischen Spaltung vorzubeugen, CO_2-gesättigtes Wasser angewandt werden (Moissan[82])).

Joulin hat in einer ausgedehnten Untersuchung den Einfluß der verschiedenen Versuchsbedingungen auf die Zusammensetzung der durch Na_2CO_3-Lösung aus $Mn^{\cdot\cdot}$-Salzlösungen erzeugten Niederschläge studiert. Dabei ergab sich im wesentlichen, daß dem $MnCO_3$ um so mehr Hydroxyd beigemengt ist, je verdünnter die beiden reagierenden Lösungen sind und je höher die Versuchstemperatur ist. Beide Bedingungen bewirken, wie bekannt, eine Erhöhung der OH'-Konzentration der fällenden Sodalösung. Auch Überschuß an $Mn^{\cdot\cdot}$-Salz soll die Bildung des Hydroxyds begünstigen. Je größer der Gehalt des Niederschlags an Hydroxyd ist, um so rascher bräunt er sich, indem $Mn(OH)_2$ durch Luftsauerstoff in Mn_2O_3 oder dessen Hydrat übergeführt wird. Reines $MnCO_3$ bleibt weiß. $NaHCO_3$-Lösungen liefern nur bei Verwendung ganz verdünnter Lösungen hydroxydhaltige Fällungen.

Reines Manganocarbonat soll nach Joulin durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich verändert werden, wohl aber bei 100°; doch ist nach Joulin langes Sieden erforderlich, um alles Carbonat in Sesquioxyd umzuwandeln. Die Größe der Zersetzung hängt auch von dem Verhältnis der Wassermenge zu der des Mangancarbonats ab. Diese Beobachtungen sind vielleicht nicht ganz einwandfrei. $MnCO_3$ dürfte mit siedendem Wasser verhältnismäßig leicht $Mn(OH)_2$ unter CO_2-Abspaltung liefern; doch wird diese Zersetzung nur sehr langsam in einer weiteren Umsetzung zu Mn_2O_3 sichtbaren Ausdruck finden, da der Sauerstoffgehalt des siedenden Wassers gering ist.

Der Umsetzung der Manganosalze mit Na_2CO_3 folgt eine langsame Veränderung der entstehenden Fällungen. Mengt man äquivalente Mengen 0,1 norm. Lösungen von $MnSO_4$ und Na_2CO_3 und verdünnt gleich nach der Bildung des Niederschlags oder auch nach einiger Zeit mit Wasser, so bräunt sich der Niederschlag infolge von Sesquioxydbildung. Wenn man dagegen den Niederschlag abfiltriert und nachher in derselben Wassermenge suspendiert, so bleibt er unverändert. Die Fällung des Mangans ist auch im allgemeinen je nach den Versuchsbedingungen mehr oder minder unvollständig; wahrscheinlich bleibt das Mangan z. T. in kolloider Lösung, denn mit der Zeit wird die Fällung eine vollständigere. Bei einer Versuchsreihe mit einer Salzverdünnung von 1:1000 fand Joulin z. B.:

Erste Fällung	entsprach	60,27	Proz. der angew. Na_2CO_3-Menge
nach 1 Tag	„	78,85	„ „ „ „
„ 2 Tagen	„	79,88	„ „ „ „

nach	4 Tagen	entsprach	86,56	Proz.	der	angew.	Na_2CO_3-Menge
„	7 „	„	87,28	„	„	„	„
„	15 „	„	92,67	„	„	„	„
„	30 „	„	94,90	„	„	„	„

Das reine gefällte Manganocarbonat enthält, über gebranntem Kalk getrocknet, nach Joulin kein Wasser mehr; nach anderen Forschern aber entspricht das im Vakuum getrocknete Salz der Formel $MnCO_3 \cdot 0{,}5\,H_2O$, das lufttrockne der Formel $MnCO_3 \cdot H_2O$. Das Salz ist weiß und luftbeständig. Nach Schröder[1001]) ist sein spezifisches Gewicht 3,125.

In Wasser ist $MnCO_3$ sehr wenig löslich, auch wenn das Wasser CO_2 enthält[1002]). Nach älteren Angaben von John soll es in 7680 Teilen H_2O und in 3840 Teilen CO_2-haltigem Wasser löslich sein. Lassaigne[1003]) fand bei 10° in 10000 Teilen CO_2-haltigen Wassers 4 bis 5 Teile $MnCO_3$ gelöst. Alle diese Angaben bedürfen aber — abgesehen von der Unsicherheit über die Konzentration der freien Kohlensäure — noch der Bestätigung, da das gefällte und das kristallisierte Carbonat verschiedene Modifikationen darstellen und man nicht weiß, worauf sich die Löslichkeitsangaben beziehen. In natürlichen Wässern findet sich das Manganocarbonat neben Ferrocarbonat, aber stets nur in geringer Menge.

Über die Löslichkeit und Hydrolyse des Manganocarbonats haben Ageno und Valla[1003a]) einige Bestimmungen und Berechnungen veröffentlicht, die aber nicht ganz einwandfrei sind. Sie sind in analoger Weise vorgegangen, wie Bodländer[1003b]) bei den Erdalkalicarbonaten, und zwar haben sie gefälltes Manganocarbonat angewandt, dessen Löslichkeit sie bei 25° unter verschiedenen CO_2-Drucken bestimmten. Die nachfolgend mitgeteilten Zahlen sind aus ihren Bestimmungen umgerechnet worden.

Löslichkeit des Manganocarbonats bei 25°.

p_{CO_2} in Atm.	gelöstes $[{}^1/_2 MnCO_3] = [HCO_3']$ in 1 l	$\sqrt[3]{k_1}$
0,8217	0,003103	$4{,}73 \cdot 10^{-4}$
0,6367	0,002647	4,39 „
0,5298	0,002531	4,47 „
0,5228	0,002240	3,97 „
0,3277	0,002171	4,50 „
0,3296	0,002255	4,66 „
	Im Mittel	$4{,}45 \cdot 10^{-4}$

In einer mit $MnCO_3$ gesättigten wässerigen Lösung, die unter einem gewissen CO_2-Druck steht, sind folgende Gleichgewichte zu berücksichtigen[1003c, 1003d]):

$$[Mn^{\cdot\cdot}]\,[CO_3''] = k_1; \quad \frac{[H^\cdot]\,[HCO_3']}{[H_2CO_3]} = k_2 = 3 \cdot 10^{-7};$$

$$\frac{[H^\cdot]\,[CO_3'']}{[HCO_3']} = k_3 = 6 \cdot 10^{-11}; \quad \frac{[H_2CO_3]}{p_{CO_2}} = k_4 = 0{,}03388$$

(wenn der CO_2-Druck in Atmosphären gezählt wird).

Berücksichtigt man, daß wegen der kleinen Dissoziation des HCO_3'-Ions und der wohl praktisch vollständigen Dissoziation des Manganbicarbonats, mit großer Annäherung $[Mn^{\cdot\cdot}] = {}^1/_2\,[HCO_3']$ gesetzt werden kann, so folgt:

$$2k_1 \cdot k_2 \cdot k_4 \cdot p_{CO_2} = k_3\,[HCO_3']^3$$

und daraus

$$\sqrt[3]{k_1} = \sqrt[3]{\frac{k_3^2}{2k_2k_4}} \cdot \frac{[HCO_3']}{\sqrt[3]{p_{CO_2}}} = 0{,}143 \frac{[HCO_3']}{\sqrt[3]{p_{CO_2}}}.$$

Aus dem Mitttelwert für $\sqrt[3]{k_1}$ folgt für das Löslichkeitsprodukt von $MnCO_3$ bei 25⁰ der Wert $k_1 = 8{,}83 \cdot 10^{-11}$.

Für die Löslichkeit von $MnCO_3$ in reinem Wasser haben Ageno und Valla die Zahl $5{,}659 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter gefunden. Es ist nicht angegeben, ob das angewandte Wasser absolut CO_2-frei war und ob die Kohlensäure der Luft bei der Bestimmung ausgeschlossen war, so daß möglicherweise die obige Zahl zu groß sein kann. Verwendet man sie jedoch für eine angenäherte Berechnung der Hydrolyse des gelösten Manganocarbonats nach der Formel

$$CO_3'' + H_2O \rightleftarrows HCO_3' + OH',$$

so findet man:

$$[CO_3''] = \frac{k_1}{[Mn^{\cdot\cdot}]} = \frac{8{,}83 \cdot 10^{-11}}{5{,}659 \cdot 10^{-4}} = 1{,}56 \cdot 10^{-7},$$

$$[HCO_3'] = 5{,}659 \cdot 10^{-4} - 0{,}00156 \cdot 10^{-4} = 5{,}657 \cdot 10^{-4},$$

also praktisch identisch mit $[Mn^{\cdot\cdot}]$. Der Hydrolysengrad der CO_2-freien Lösung ist also, soweit die obige Bestimmung einen Schluß zuläßt, praktisch 100 Proz., d. h. beim Lösen in Wasser geht $MnCO_3$ praktisch vollständig in $Mn(OH)(HCO_3)$ über.

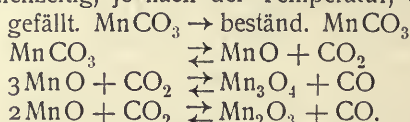
Nach Wittstein[1004]) löst sich frisch gefälltes $MnCO_3$ in Ammoniumsalzen auf, nach längerem Aufbewahren allerdings nicht mehr mit derselben Leichtigkeit. Die farblose Lösung wird natürlich bei Luftzutritt braun und trübe. Ob es sich bei dieser Auflösung um eine Komplexbildung handelt, ist nicht bekannt. An der Luft oxydiert sich gefälltes $MnCO_3$ langsam, auch bei gewöhnlicher Temperatur; nach Gorgeu[1005]) bildet sich Mn_2O_3, weiter geht die Oxydation nicht; die Ansicht von Boussingault[28]) und von Dieulafait[1006]), nach denen das MnO_2 in Gesteinen aus $MnCO_3$ entstanden sein soll, ist also nicht ohne weiteres als richtig anzusehen.

Interessant ist das Verhalten des gefällten Manganocarbonats beim Erhitzen. Nach Joulin zersetzt sich $MnCO_3$ schon bei 70⁰ merklich unter CO_2-Abspaltung. Bis 200⁰ hat die Zersetzung den Charakter einer einfachen Dissoziation. Die Tension wurde aber bei 200⁰ kleiner gefunden als bei 150⁰, und zwar wurde bei 150⁰ eine Tension von 215 mm, bei 200⁰ eine solche von nur 196 mm beobachtet. Dieses abnorme Verhalten läßt sich durch eine Umwandlung des angewandten Manganocarbonats deuten, von der weiter unten die Rede sein wird. Von 200⁰ bis 330⁰ nimmt die CO_2-Spannung bis zu 1 Atm. zu. Oberhalb der letzteren Temperatur scheint eine andere Zersetzung einzusetzen, weil bei der darauf folgenden Abkühlung die Wiederaufnahme des Kohlendioxyds kleiner ist und der Bodenkörper, der bis zu 200⁰ weiß oder grünlichweiß geblieben war, sich bräunt. Danach zersetzt das MnO das Kohlendioxyd und wandelt sich in Sesquioxyd (oder Mn_3O_4?) um. Die Analyse der nach kurzem Erhitzen gesammelten Gase ergab in der Tat einige Prozente Kohlenoxyd.

Joulin machte außerdem die interessante Beobachtung, daß die Gleichgewichtstensionen noch nicht beim ersten Erhitzen des $MnCO_3$ erreicht werden. Gefälltes $MnCO_3$, welches nacheinander auf 100⁰, 150⁰, 200⁰ erhitzt war,

zeigt, wieder auf 100° gebracht, eine Tension, die kleiner als die Hälfte derjenigen ist, welche beim ersten Erhitzen auf 100° beobachtet wurde (139 mm gegen z. B. 315 mm). Beim Anwärmen des Bades, in dem die Versuche angestellt wurden, konnte Joulin höhere Tensionen beobachten als die schließlichen Gleichgewichtsspannungen, und zwar um so höhere, je rascher das Anheizen erfolgte. Gefälltes $MnCO_3$ geht danach beim Erwärmen in einen beständigeren Zustand über.

Die Zersetzung des Manganocarbonats entspricht also mehreren Gleichgewichten, die sich gleichzeitig, je nach der Temperatur, einstellen:



$$\text{gefällt. } MnCO_3 \rightarrow \text{beständ. } MnCO_3$$
$$MnCO_3 \rightleftarrows MnO + CO_2$$
$$3MnO + CO_2 \rightleftarrows Mn_3O_4 + CO$$
$$2MnO + CO_2 \rightleftarrows Mn_2O_3 + CO.$$

Vielleicht sind auch die Gleichgewichte zwischen CO_2 und CO zu berücksichtigen. Es wäre auch noch zu prüfen, ob kristallinisches Manganocarbonat dieselben Erscheinungen zeigt wie das gefällte, das Joulin bei allen seinen Versuchen anwandte.

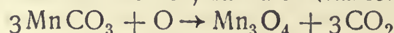
Brill[1007]) hat mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems aus der Dissoziationswärme des Carbonats vermittelst der Formel:

$$\log p = -\frac{23500}{4{,}571} + 3{,}2 + 1{,}75 \lg T$$

die Dissoziationstemperatur, d. i. die Temperatur, bei der der Dissoziationsdruck gleich einer Atmosphäre wird, berechnet. Er fand die absolute Temperatur $T = 632^0$, was mit dem Befunde von Joulin ($T = 600^0$) ziemlich übereinstimmt.

Thermochemische Werte. Beim Fällen von $MnCO_3$ aus einer $MnCl_2$-Lösung mittels gelöstem K_2CO_3 findet eine Abkühlung statt, welche — 4000 cal entspricht. Der Niederschlag ist amorph. Es entwickeln sich nachher infolge der Kristallisation noch + 1600 cal. Diese Zahl ist von der ersten unabhängig. Bei Anwendung von Na_2CO_3-Lösung sind die entsprechenden Zahlen — 3700 cal und + 1400 cal (Berthelot).

Le Chatelier[212]) fand bei der Verbrennung des natürlichen Manganspates in der kalorimetrischen Bombe, für die Reaktion:



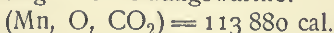
$$3MnCO_3 + O \rightarrow Mn_3O_4 + 3CO_2$$

eine Wärmetönung von — 27800 cal.

Aus den obigen Zahlen berechnet man folgende Werte der Bildungswärme:

$(C, O_3, Mn) = MnCO_3$	kristallinisch	208 600 cal (Berthelot).
„ „	amorph	207 000 „
„ „	natürlich	212 700 „
$(CO_2\ aq) + Mn(OH)_2$ gef. $= MnCO_3$	amorph .	12 000 „
„ „ = „	kristallinisch	13 600 „
$(CO_2\ gas) +$ „ = „	„	19 200 „
„ $+ MnO$ = „	„	23 500 „

Nach Thomsen beträgt die Bildungswärme:



$$(Mn, O, CO_2) = 113\,880 \text{ cal.}$$

Über das chemische Verhalten des Manganocarbonats gegenüber anderen Stoffen ist nichts Besonderes zu erwähnen.

Beim Glühen geht es durch den Luftsauerstoff in Mn_3O_4, durch reinen Sauerstoff in Mn_2O_3 über. Beim allmählichen Erhitzen mit Schwefel entweichen SO_2 und CO_2, und es bleibt MnS mit etwas $MnSO_4$ zurück. Chlor-

und Bromwasser bilden Manganomanganit oder, wenn die Einwirkung genügend lange fortgesetzt wird, hydratisches MnO_2. Durch überschüssiges $(NH_4)_2S$ geht das Carbonat beim Erhitzen auf 200° vollständig in grünes MnS über; K_2S und Na_2S bilden dagegen rosagefärbtes Sulfid[1008]).

Behandelt man die Lösungen von Chrom-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Zink- und Bleisalzen mit frisch gefälltem $MnCO_3$ in geringem Überschuß, so fällt Chrom als Hydroxyd aus, die übrigen Metalle als Carbonate, während Mangan in äquivalenten Mengen in Lösung geht. Bei Zn, Co und Ni ist diese Fällung nicht vollständig. Aus der titrimetrischen Bestimmung des in Lösung gegangenen Mangans kann man die ursprüngliche Menge des Kupfers, Chroms oder Bleisalzes ermitteln[1009]).

Kaliummanganocarbonat[1009a]), $K_2Mn(CO_3)_2 \cdot 4HO$, wird erhalten, wenn man festes Manganochlorid, -nitrat oder am besten -acetat mit einer konzentrierten K_2CO_3-Lösung zusammenreibt, filtriert und die Flüssigkeit kristallisieren läßt. Violette Kristalle.

Manganocarbonat-Hydroxylamin, $4MnCO_3 \cdot 3NH_2OH \cdot 2H_2O$[489]). Zur Darstellung setzt man zu einer Lösung von 1 Mol $MnCl_2$ und 6 Mol $NH_3O \cdot HCl$ eine Lösung von 4 Mol Na_2CO_3 hinzu, filtriert und leitet in die Mischung einen Luftstrom. Dabei scheidet sich das Salz als fast weißer Niederschlag ab. Kryoskopische Versuche über die Einwirkung einer Hydroxylaminlösung auf $MnCl_2$ haben ergeben, daß $Mn^{\cdot\cdot}$ und NH_2OH in wässeriger Lösung keine Verbindung eingehen.

Ein basisches Manganocarbonat(?), $MnCO_3 \cdot 6Mn(OH)_2 \cdot 5H_2O$, führt H. Rose[1010]) an.

Manganosilikate. Wasserfreie Verbindungen. Es sind nur zwei wasserfreie Verbindungen des Manganooxyds mit der Kieselsäure bekannt: $MnSiO_3$ und Mn_2SiO_4. Sie kommen als Rhodonit und Tephroit in der Natur vor und konnten beide künstlich dargestellt werden. Das System MnO-SiO_2 wurde für Mischungen von 20 bis 60 Mol-Proz. SiO_2 von Doerinckel[1011]) thermoanalytisch untersucht. Da die thermischen Effekte z. T. sehr gering waren und ihre Deutung Schwierigkeiten bot, wurden die Ergebnisse durch kristalloptische Untersuchung (Mügge) ergänzt.

In dem untersuchten Konzentrationsintervall treten die beiden Verbindungen Tephroit, Mn_2SiO_4, (rhombisch, stark doppelbrechend mit Auslöschung parallel zu einer Spaltfläche) und Rhodonit, $MnSiO_3$, (trikline Auslöschung schief zur Spaltbarkeit) als Produkte der Enderstarrung auf; beiden entsprechen im Schmelzdiagramm nur verdeckte Maxima.

Die Beobachtungen sind in der Tabelle S. 778 zusammengestellt und durch die Fig. 16 veranschaulicht.

Beim Abkühlen der Mischungen von 20 bis 33,3 Mol-Proz. SiO_2 wurde stets nahe der Temperatur von 1323° eine Verzögerung in der Abkühlungsgeschwindigkeit beobachtet, die für die Mischung mit 33,3 Mol-Proz. SiO_2 ihr Maximum hat. Die mikroskopische Betrachtung der Schliffe zeigte neben reinen Kristallen von Tephroit solche von Manganosit, MnO (grün, regulär). Die wahrscheinlichste Deutung der Beobachtungen ist, daß sich beim Abkühlen primär Manganosit abscheidet, der bei etwa 1323° mit der Schmelze unter Bildung von Tephroit (mit 33,3 Mol-Proz. SiO_2) reagiert. Dann müßte in der Tat die Zeitdauer der Reaktion zwischen Kristall (MnO) und Schmelze eine maximale sein für die Mischung, die ursprünglich die Zusammensetzung des

SiO_2-Konzentration in		Kristallisations-intervall	Temperatur der	
Mol-Proz.	Gew.-Proz.		Anfangs-erstarrung	End-erstarrung
20,0	17,8	1321—1280°	—	—
25,0	22,1	1324—1275	—	—
30,0	26,8	1320—1280	—	—
33,3	29,8	1327—1280	—	—
36,6	33,3	—	1318°	1170°
40,0	36,8	—	1260	1185
41,65	37,8	—	1240	1180
45,0	41,0	—	—	1190
47,5	43,5	—	1220	1185
50,0	45,9	—	1230	—
52,5	48,4	—	1240	1210
54,0	50,0	—	1240	1220
55,5	51,0	—	1265	1210
60,0	56,1	—	1290	1220

Tephroits hatte. Für die Erstarrungskurve des Manganosits konnten allerdings keinerlei Andeutungen gefunden werden, wahrscheinlich infolge einer zu geringen Kristallisationswärme dieser Kristallart.

Aus Mischungen mit 36,6 bis 45 Mol-Proz. SiO_2 scheidet sich Tephroit als primäre Kristallart ab, und zwar bei Temperaturen zwischen 1320°

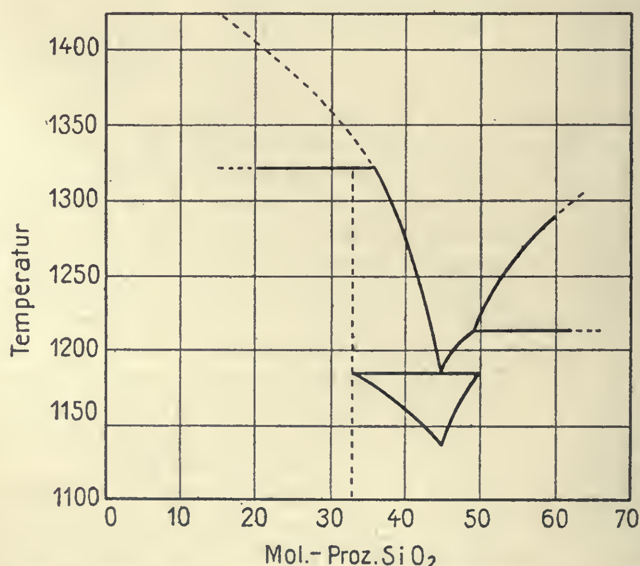


Fig. 16. Erstarrungsdiagramm von Manganosilikatschmelzen nach Doerinckel.

und 1190°. Für alle diese Mischungen beobachtet man einen Haltepunkt bei etwa 1183°, dem Erstarrungspunkt des Eutektikums Tephroit-Rhodonit. Die Mischung mit 45 Mol-Proz. SiO_2 entspricht der eutektischen Zusammensetzung und erstarrt daher einheitlich bei etwa 1183°.

Die Betrachtung des rechten Teils der Kurve und der entsprechenden Zahlen zeigt, daß aus SiO_2-reicheren Schmelzen sich zuerst eine Kristallart abscheidet, die sich bei etwa 1215° mit der Schmelze von der Zusammen-

setzung 49 Mol-Proz. SiO_2 zu Rhodonit umsetzt, die aber mikroskopisch nicht identifiziert werden konnte (saures Silikat oder SiO_2). Nur aus Schmelzen, die 45 bis 49 Mol-Proz. SiO_2 enthalten, scheidet sich primär Rhodonit ab, sekundär wiederum das Eutektikum Rhodonit-Tephroit.

Rhodonit und Tephroit werden öfters, mehr oder minder mit fremden Bestandteilen verunreinigt, in den technischen Schlacken, Ofensauen und dergl. angetroffen[1012–1015]).

Leitet man bei Rotglut über eine Schmelze von gefällter Kieselsäure in 10 bis 20 Teilen $MnCl_2$ vermittelst eines H_2- oder CO_2-Stroms Wasserdampf, so entweicht HCl, und es bildet sich nach Gorgeu in der Schmelze anfangs Rhodonit, bei längerem Erhitzen Tephroit[1016–1018]). Aus der Schmelze kann man auch unter Umständen eine Verbindung von Mn_2SiO_4 mit $MnCl_2$ isolieren.

Manganoorthosilikat, Tephroit, Mn_2SiO_4, wurde schon 1823 von Berthier[1019]) synthetisch durch Zusammenschmelzen von SiO_2 und $MnCO_3$ dargestellt. Das Silikat ist rhombisch und isomorph mit Chrysolith, von rötlichgrauer Farbe, der Dichte 4,06 bis 4,12 und der Härte 5,5 bis 6. Es schmilzt bei Hellrotglut zu einer braunen bis schwarzen Schlacke und wird von HCl zu einer Gallerte umgewandelt.

In natürlichem Tephroit kann ein Teil des Mangans durch Mg, Fe, Ca ersetzt sein.

Manganometasilikat, Rhodonit, $MnSiO_3$, wurde schon 1823 von Wieser auf der Sohle eines Hochofens gefunden. Man erhält es manchmal beim Bessemerblasen von manganreichem Roheisen oder beim Spiegeleisenblasen in schön ausgebildeten, bis 2 cm langen dünnen Blättchen. Synthetisch aus den Komponenten wurde es außer von Gorgeu und Bourgeois auch von Åkermann[1021]), Stein[1022]), Ginsberg[1023]) erhalten.

Das Silikat bildet rosenrote, trikline Nadeln von der Dichte 3,58 (Stein), 3,35 (Ginsberg), in glasiger Form 3,36 (Stein). Der Brechungsexponent ist 1,74, der Schmelzpunkt 1218° (Ginsberg). Man findet auch höhere und niedere Angaben: Doelter 1180°, Stein 1470 bis 1500°. Das Silikat läßt sich zu Fäden ausziehen.

Bildungswärme aus wasserfreiem MnO und SiO_2 (Quarz) 5400 cal[212]). Bei der Auflösung in 20 proz. Flußsäure beträgt die Lösungswärme der glasigen Modifikation 61590 cal, die der kristallinischen 53070 cal, mithin ist die Kristallisationswärme von $MnSiO_3$ gleich 8520 cal zu setzen (Mulert[1023a])).

$MnSiO_3$ löst sich in geschmolzenem $MnCl_2$ und kristallisiert daraus; wirkt auf die Schmelze H_2O-Dampf ein, so entsteht allmählich Tephroit[206]).

Mischungen von $MnSiO_3$ und $CaSiO_3$ (Ginsberg). Geschmolzene Mischungen von Rhodonit-Wollastonit liefern beim Erstarren eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen. Das Erstarrungsdiagramm entspricht dem Typus 3 nach Roozeboom. Vom Schmelzpunkt des Rhodonits bei 1218° fallen die Schmelzpunkte der Mischungen bis zu einem Minimum bei 1180° und 12,8 Mol-Proz. $CaSiO_3$, um alsdann bis zu dem Schmelzpunkt des Wollastonits bei 1512° anzusteigen. Die mikroskopische Untersuchung führte zu dem nämlichen Ergebnis. Da Rhodonit triklin ist, die Mischkristalle aber monoklin sind, so muß Rhodonit wenigstens dimorph sein (s. w. u.). Die Mischkristalle bilden strahlige Aggregate, welche dem Bustanit, (Mn, Ca)SiO_3, von Mexiko ähneln. Die spezifischen Gewichte der verschiedenen Mischungen setzen sich additiv aus den Dichten der Komponenten zusammen. Die Härte-

kurve verläuft kontinuierlich und weist bei 15 Proz. $MnSiO_3$ ein ausgesprochenes Maximum auf.

Åkermann gibt ein ähnliches Schmelzdiagramm wie Ginsberg auf Grund seiner Untersuchungen über die latente Schmelzwärme dieser Silikatmischungen.

Mischungen von $MnSiO_3$ und $MgSiO_3$ (Lebedew[1024]), Zinke[1024a])). Das Erstarrungsdiagramm des Systems Rhodonit-Enstatit besteht aus zwei getrennten Kurvenzweigen, die einander bei 50 Mol-Proz. $MgSiO_3$ und 1328° unter einem so stumpfen Winkel schneiden, daß anscheinend nur eine einzige Kurve vorliegt, die kontinuierlich von 1535° (Schmelzpunkt des Enstatits) bis zu 1218° (Schmelzpunkt des Rhodonits) verläuft. Mischungen, die mehr als 50 Proz. $MgSiO_3$ enthalten, bestehen aus rhombischen, diejenigen mit geringerem $MgSiO_3$-Gehalt aus triklinen Mischkristallen.

Demnach sind die beiden Metasilikate kryptoisodimorph; Rhodonit muß somit bei Berücksichtigung der Beobachtungen am System $MnSiO_3$-$CaSiO_3$ als trimorph angesehen werden.

Wasserhaltige Manganosilikate kommen in der Natur vor:

Bementit, $Mn_2SiO_4 \cdot H_2O$, ist eine hellgraugelbe, sternförmige Masse. Dichte 2,981; löst sich in HCl ohne Gelatinebildung[1025]).

Penwithit, $MnSiO_3 \cdot 2H_2O$, bildet eine kompakte, dunkelgelbe oder braunrote Masse, die durch Quarz und Dialogit verunreinigt ist. Dichte 2,49.

Inesit (Rhodotilit), $MnSi_3O_8 \cdot Mn(OH)_2 \cdot H_2O$, ist schön fleischrot, von radialstrahliger Struktur. Dichte 3,1026[1026]).

Über andere manganhaltige Silikate siehe Groth[1027]).

Über carbonathaltige Mangansilikate siehe [1028]).

Mangannephelinhydrat, $MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$[1029]), entsteht durch langes Erhitzen von Natriumnephelinhydrat mit $MnCl_2$ oder $MnSO_4$ und Wasser auf 190 bis 200° als amorphe, hellfleischrot gefärbte Masse, die durch HCl unter Abscheidung flockiger Kieselsäure zersetzt wird.

Mangangranat (Spessartin), $3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$[506, 507, 1018, 1030]), wurde von Gorgeu durch Zusammenschmelzen seiner Bestandteile in Chlormagnesium in scharfen Ikositetraeder-Kristallen erhalten. Das spezifische Gewicht des künstlichen Spessartins ist 4,05; des natürlichen 3,80 bis 4,30. Der natürliche Spessartin ist härter als der künstliche, enthält aber oft FeO an Stelle von MnO und Fe_2O_3 an Stelle von Al_2O_3.

Manganoorthotitanat, Mn_2TiO_4[1031]) bildet sich beim Zusammenschmelzen von $MnCl_2$ oder MnF_2 mit Titansäure in Gegenwart von Chlornatrium.

Manganometatitanat, $MnTiO_3$, kommt natürlich als Pyrophanit vor und wurde von Bourgeois 1893 durch Zusammenschmelzen von $MnCl_2$ und Titansäure dargestellt.

Die Verhältnisse bei der Erstarrung der Mischungen von $MnSiO_3$ und $MnTiO_3$ wurden von Smolensky[1031a]) studiert.

Manganostannat siehe [1032]).

Manganoformiat, $Mn(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$[1033–1036]), bildet rosarote, klinorhombische Prismen oder Tafeln und ist isomorph mit dem Zink- und Cadmiumsalz. Es löst sich in 13 bis 14 Teilen kalten Wassers. Die Dichte des Dihydrats ist 1,953, die des entwässerten Salzes 2,205.

Bildungswärme (C_2, H_2, O_4, Mn)	fest	144 800 cal	(Berthelot).
„ „ + aq	gelöst	149 100	„
Neutralisationswärme $2HCO_2H\,aq + Mn(OH)_2$ gef.		21 400	„
Lösungswärme $Mn(HCO_2)_2 + aq$		4 300	„
„ $Mn(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O + aq$		—2 900	„
Hydratationswärme		7 200	„

Das Salz soll mit Bariumformiat ein Doppelsalz (oder Mischkristalle?) bilden.

Manganoacetat, $Mn(CH_3CO_2)_2$. Das wasserfreie Salz[1036a]) wird aus Manganonitrat mittelst Essigsäureanhydrid erhalten. Der größte Teil des Manganoacetats wird dabei zu Manganisalz oxydiert. Aus der gebildeten Lösung scheidet sich zuerst das Manganosalz in fleischfarbigen Kristallen ab.

Das Hydrat $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$[1037—1041]) scheidet sich aus der Lösung von $MnCO_3$ in Essigsäure beim vorsichtigen Eindampfen in luftbeständigen, klaren, blaßroten, monoklinen Kristallen ab, die nach der Basis spaltbar sind. Im Vakuum verlieren sie einen Teil des Wassers und werden trübe. 1 Teil Manganoacetat löst sich in 3 bis 3,5 Teilen Wasser. Es ist auch in Alkohol löslich.

Dichte des Hydrats 1,588 bis 1,590; des wasserfreien Salzes 1,737 bis 1,753 (Schröder[1034])). Spezifische Wärme der Lösungen zwischen 19 und 52°[1042]):

1 Mol	Salz +	50	Mol	Wasser	0,8937
1 „	„ „	100	„	„	0,9371
1 „	„ „	200	„	„	0,9666

Bildungswärme (C_4, H_6, O_4, Mn)	fest	153 400	cal	(Berthelot).
„ (C_4, H_6, O_4, Mn, aq)	gelöst	165 700	„	„
Neutralisationswärme $2C_2H_4O_2aq + Mn(OH)_2$gef.		22 000	„	„
Lösungswärme $Mn(CH_3CO_2)_2 + aq$		12 300	„	„
„ $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O + aq$		1 600	„	„
Hydratationswärme		10 700	„	„

Die magnetische Drehung (Wachsmuth[473])) einer Lösung, die 14,528 g $Mn(C_2H_3O_2)_2$ in 100 ccm enthält, ist auf die des Wassers als Einheit bezogen 1,02393, die spezifische Drehung 0,5699, somit die molare Drehung 5,4777.

Für die Äquivalentleitfähigkeit wässeriger Lösungen des Salzes bei 25° liegen Messungen von Ley[466]) vor:

v	32	64	128	256	512	1024 Liter/Äquiv.
Λ	62,7	69,0	73,7	78,2	81,5	85,2

Bei 5 bis 6stündigem Kochen der wässerigen Lösung wird eine hydrolytische Spaltung bemerkbar, aber selbst nach 70stündigem Erhitzen ist sie noch nicht vollständig[1044]). Die obigen Zahlen der Leitfähigkeit zeigen, daß die Hydrolyse bei gewöhnlicher Temperatur recht klein sein muß; bei der Siedetemperatur wird sie an sich bereits etwas größer sein und wird noch durch allmählichen Übergang des Manganohydroxyds in Manganioxyd befördert.

Die wässerige Lösung des Manganoacetats wird durch Schwefelwasserstoff merklich gefällt. Die Fällung ist mit einer Wärmeabsorption verbunden; beim Mischen einer halbnormalen Acetatlösung mit dem gleichen Volum einer 0,1 normalen Schwefelwasserstofflösung beobachtete Berthelot[1043]) nach Verlauf von 6 Minuten eine Absorption von 1000 cal. Fügt man vorher Essigsäure zu, so tritt keine Fällung ein.

Elektrolyse[382, 1045]). Bei Anwendung neutraler und schwach saurer, konzentrierter Manganoacetatlösungen erhält man anodisch nur Mangan-

dioxyd, aus stark essigsauren Lösungen dagegen Manganiacetat. Für Lösungen von geringem Mangan- und hohem Essigsäuregehalt gilt das gleiche; eine Permanganatbildung wie bei andern Salzen des Mangans tritt also nicht ein.

Manganoacetat liefert mit Phenylhydrazin eine Doppelverbindung von der Formel $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2C_6H_5NHNH_2$ vom Schmelzpunkt 97° [1046]).

Manganooxalat, MnC_2O_4, kommt im Cambialsaft der Fichte vor[1048]). Manganooxalat bildet Hydrate mit zwei und mit drei Mol H_2O, die beide aus sauren Lösungen abgeschieden werden können. Es ist ziemlich allgemein die Ansicht verbreitet, daß Manganooxalat in verdünnten Säuren leicht löslich sei; dem widerspricht aber die Erfahrung vollkommen.

Manganooxalat fällt aus Lösungen konzentrierter oder mäßig verdünnter Manganosalze auf Zusatz von Oxalsäure aus. Die Angaben in der älteren Literatur über die Zusammensetzung des Niederschlags sind nicht übereinstimmend. Nach Graham[1049]), Liebig[596]), Souchay und Lenßen soll er $2^1/_2$ Mol H_2O enthalten, während Rüst[1051]) die Formel $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ angibt. Nach Gorgeu[299]) soll dagegen in der Kälte ein Trihydrat ausfallen, in der Wärme ein Dihydrat; damit stehen die Beobachtungen von Hauser und Wirth[1052]) in Einklang. Diese Widersprüche sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß das einzig stabile Salz, wie weiter unten noch ausgeführt wird, das Dihydrat ist und das Trihydrat sich leicht in jenes umwandelt.

Nach Gorgeu erhält man das Dihydrat $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$, das gewöhnlich ein weißes, kristallinisches Pulver aus flachen Oktaedern bildet, wenn man zu einer verdünnten heißen Lösung eines Manganosalzes heiße Oxalsäurelösung bis zum Eintritt eines Niederschlags hinzufügt und dann sehr langsam erkalten läßt, oder auch, wenn man eine wässerige Suspension von $MnCO_3$ in der Siedehitze mit Oxalsäure behandelt, bis die Lösung deutlich sauer geworden ist, endlich auch durch Fällen von Manganosalzlösungen mit einem Alkalioxalat, das aber nicht im Überschuß angewandt werden darf[3, 1051, 1053—1055]). In nassem Zustande weist das Dihydrat eine ziemlich starke, grüne Fluoreszenz auf.

Das Trihydrat, $MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$, erhält man nach Gorgeu in Form von schönen prismatischen Nadeln beim Vermischen einer kalten Lösung von Oxalsäure mit überschüssiger $MnSO_4$-Lösung. Das Trihydrat kristallisiert in gut ausgebildeten, rosafarbenen Prismen mit zur Prismenkante vertikaler Auslöschung. Es geht bei gewöhnlicher Temperatur und in trockenem Zustand sehr leicht spontan in das rein weiß gefärbte Dihydrat über, welches das einzige stabile Hydrat des Manganooxalats darstellt.

Nach Gorgeu verliert das Trihydrat, entgegen gegenteiligen älteren Angaben[1051, 1058]), über H_2SO_4 im Vakuum oder bei 95° fast sein ganzes Wasser.

Das Hydratwasser des Dihydrats dagegen hat eine so geringe Dampfspannung, daß man das Salz vollkommen trocken aufbewahren kann. Es wird angegeben, daß das Dihydrat bei gewöhnlicher Temperatur über H_2SO_4 kein Wasser verliert, ebenso auch nicht bei 100° [1058]). Zwischen 100° und 120° wird es wasserfrei[1051]).

Die beiden Hydrate stehen zueinander im Verhältnis der Monotropie, denn rotes Trihydrat besitzt kein durch einen scharfen Umwandlungspunkt gegen das Dihydrat abgegrenztes Existenzgebiet. Beim Ausfällen des Manganooxalats aus wässeriger Lösung fällt stets zuerst die labile Form, das Trihydrat, aus, und dieses wandelt sich dann in Berührung mit Wasser rasch, langsamer in trockenem Zustande in das weiße Salz um. Beim Thor- und Cersulfat hat man ähnliche Verhältnisse beobachtet[1056, 1057]).

Wasserfreies Manganooxalat ist schwach rosa gefärbt; seine Dichte ist 2,422 bis 2,457 bei 21,7^0 [1059]).

Über die Löslichkeitsverhältnisse des Dihydrats gehen die älteren Angaben sehr weit auseinander. Nach Buchholtz soll es sich in 900, nach Souchay und Lenßen in 2460 Teilen kalten oder in 1250 Teilen siedenden Wassers lösen. In kalter Oxalsäure soll es ferner nicht leichter löslich sein als in Wasser. Über die Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung des Manganoxalats durch Oxalsäure und Oxalate liegt eine neuere, eingehende Untersuchung von Hauser und Wirth [1052]) vor.

Die Löslichkeit von $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ in Wasser bei 25^0 beträgt danach 0,3120 g = 0,00218 Mol in 1 l. Die Löslichkeit des Manganooxalats in reinem Wasser ist also fast 50 mal größer als die des Calciumoxalats ($0,45 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter) und etwa doppelt so groß als die des Magnesiumoxalats.

Anwesenheit von Oxalsäure erhöht die Löslichkeit des Manganooxalats nicht unerheblich; in noch stärkerem Maße wirkt Ammoniumoxalat, wie aus folgenden Tabellen hervorgeht.

Löslichkeit von Manganooxalatdihydrat in wässerigen Oxalsäurelösungen bei 25^0.

1000 g Lösung enthalten:

Mole $H_2C_2O_4$	g MnC_2O_4	Mole MnC_2O_4
0,0125	0,759	$0,530 \cdot 10^{-2}$
0,025	0,930	$0,650 \cdot 10^{-2}$
0,05	1,080	$0,755 \cdot 10^{-2}$
0,125	1,396	$0,976 \cdot 10^{-2}$
0,25	1,708	$1,190 \cdot 10^{-2}$
0,49	2,081	$1,450 \cdot 10^{-2}$

Löslichkeit von Manganooxalatdihydrat in wässerigen Ammoniumoxalatlösungen bei 25^0.

1000 g Lösung enthalten:

Mole $(NH_4)_2C_2O_4$	g MnC_2O_4	Mole MnC_2O_4
0,005	0,0338	$0,237 \cdot 10^{-2}$
0,025	0,0479	$0,335 \cdot 10^{-2}$
0,050	0,7611	$0,562 \cdot 10^{-2}$
0,125	1,789	$1,250 \cdot 10^{-2}$
0,245	3,988	$2,790 \cdot 10^{-2}$
0,281	4,650	$3,250 \cdot 10^{-2}$

Dabei erscheint es bemerkenswert, daß, während gewöhnlich die Löslichkeitserhöhung durch ein gleichioniges Neutralsalz größer ist als die durch die freie Säure bewirkte, im vorliegenden Falle für kleine Konzentrationen die Löslichkeit in Oxalsäurelösungen größer ist als in Ammoniumoxalatlösungen. Bei einer Konzentration von 0,095 Mol $H_2C_2O_4$ oder $(NH_4)_2C_2O_4$ schneiden sich die beiden Löslichkeitskurven und weiterhin nimmt die Löslichkeit in Ammoniumoxalatlösungen rascher zu als in Oxalsäurelösungen.

Manganooxalat ist auch in Schwefelsäurelösungen bedeutend löslicher als in reinem Wasser, wie Hauser und Wirth in mehreren Messungsreihen fest-

stellten. Ist die mit Manganooxalat zu sättigende Schwefelsäure stärker als etwa 1,5 molar, so tritt Abscheidung von Oxalsäure ein.

Andere starke Mineralsäuren wirken ähnlich, da die Löslichkeitserhöhung lediglich auf die Wasserstoffionen zurückzuführen ist und die Anionen am Gleichgewicht gewöhnlich nur in konzentrierten Lösungen teilnehmen.

Mit HNO_3-Lösungen ergab sich:

0,21 norm. HNO_3 löst 8,535 g MnC_2O_4 in 1000 g Lösung
1 „ HNO_3 „ 31,704 „ „ „ „ „ „

$^1/_5$ norm. HNO_3 unterscheidet sich kaum in ihrer Wirkung von Schwefelsäure gleicher Konzentration; 1 norm. Salpetersäure dagegen löst etwa 19 Proz. mehr Manganoxalat als 1 norm. Schwefelsäure. Konzentrierte heiße Salpetersäure zersetzt das Manganooxalat vollständig.

Die bedeutend größere Löslichkeit des Manganooxalats gegenüber den Oxalaten der seltenen Erden ließ es möglich erscheinen, daß sich das Mangan durch einige Oxalatfällungen von den Erden trennen lasse. Indessen hat sich diese Vermutung, wie Hauser und Wirth fanden, nicht bestätigt[1060]).

Manganooxalatlösungen werden im Licht durch Luftsauerstoff oxydiert, aber weniger schnell als Oxalsäurelösungen[389 f.]) Siehe S. 691.

Bildungswärme $(C_2, O_4, Mn) = C_2O_4Mn$ gefällt + 250 500 cal (Berthelot).
Neutralisationswärme
$C_2O_4H_2$ aq + $Mn(OH)_2$ = C_2O_4Mn gelöst + H_2O + 25 200 cal „
$C_2O_4H_2$ aq + $Mn(OH)_2$ = C_2O_4Mn gefällt + H_2O + 28 600 „ „
Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen Angaben um das Dihydrat.

Natriummanganooxalat. Aus Lösungen von MnC_2O_4 in $Na_2C_2O_4$-Lösung scheiden sich beim Eindampfen wenig gut ausgebildete Kristalle von wechselnder Zusammensetzung aus[1050]).

Kaliummanganooxalat, $K_2Mn(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, erhält man aus der Lösung der Einzelsalze in schwach rosa gefärbten Kristallen[1050, 1054]).

Ammoniummanganooxalate. Souchay und Lenßen[1050]) geben folgende Manganoammoniumdoppelsalze an:

$(NH_4)_2 Mn(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ $(NH_4)_{10} Mn(C_2O_4)_6 \cdot 8H_2O$
$(NH_4)_4 Mn(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ $(NH_4)_{14} Mn(C_2O_4)_8 \cdot 8H_2O$.

Um das erstere Salz zu erhalten, sättigt man eine siedende gesättigte Lösung von Ammoniumoxalat mit MnC_2O_4 und filtriert heiß. Das Salz kristallisiert in mikroskopischen quadratischen Prismen; es wird durch Wasser gespalten.

Die drei anderen Salze sollen sich aus der Mutterlauge des ersteren bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur nacheinander ausscheiden. Hauser und Wirth[1052]) finden diese Angabe unwahrscheinlich und mit ihrem Befund unvereinbar, daß bei ihren oben erwähnten Löslichkeitsbestimmungen von MnC_2O_4 in Ammoniumoxalatlösungen als Bodenkörper stets Manganooxalatdihydrat erhalten wurde. Sie meinen deshalb, daß die drei letzteren Doppelsalze aus der Literatur zu streichen sind. Indessen kann man dies nicht ohne weiteres tun, da die von Souchay und Lenßen angewandten Ammoniumoxalatlösungen wohl konzentrierter waren als die Lösungen von Hauser und Wirth. Ein Salz von der Formel $(NH_4)_4 Mn(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ wäre noch nicht unwahrscheinlich, wohl aber die beiden andern.

Wenn man zu einer heißen Lösung, aus der sich beim Erkalten $(NH_4)_2 Mn(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ abscheiden würde (s. o.), Ammoniak hinzusetzt, so fällt sogleich ein weißes oder weißgrünliches kristallinisches Pulver von der

Zusammensetzung $MnC_2O_4 \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$ in mikroskopischen, quadratischen, würfelähnlichen Prismen aus. Es wird an feuchter Luft braun[1050–1054]).

Manganotartrat. Beim Mischen siedender Lösungen von $MnCl_2$ und $K_2C_4H_4O_6$ soll sich nach Pfaff zuerst saures Kaliumtartrat und erst dann Manganotartrat in kleinen, farblosen Kristallen abscheiden, und dieses soll sich durch siedendes Wasser in ein lösliches saures und in ein schwerlösliches basisches Salz spalten. Fleischer konnte das saure Salz aber nicht erhalten. Nach ihm scheidet sich bei der Oxydation von heißer Weinsäurelösung mittelst $KMnO_4$ zuerst Kaliumhydrotartrat aus, dann ein rosa gefärbter Niederschlag von neutralem Manganotartrat. In siedendem Wasser gelöst und durch Alkohol wieder gefällt, bildet das Salz rosa gefärbte, harte Kristalle von der Formel $MnC_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$. Es verliert zwischen 100 und 150⁰ sein Wasser und wird dann weiß. Es löst sich sehr wenig in kaltem, reichlicher in siedendem Wasser.

Molarleitfähigkeit der wässerigen Lösung bei 25⁰ (Tower[1063])):

v	32	64	128	256	512	1024 Liter/Mol.
Λ	63,2	78	94,2	110,7	127,1	143,9.

Gefrierpunktserniedrigung:

g Salz in 100 ccm	Δ
0,5808	0,078⁰
0,3075	0,046⁰
0,2902	0,041⁰.

Kaliummanganotartrat, $K_2Mn(C_4H_4O_6)_2$. Manganocarbonat löst sich in Weinsteinlösung zu einem sehr löslichen und schwer kristallisierenden Doppelsalz auf. Die Lösung wird durch Ätzalkalien oder Alkalicarbonate nicht gefällt[1064]). Dieses Doppelsalz ist nach Maumené im Weinbeerensaft enthalten[1065]). Schabus[1066]) erhielt das Salz in kleinen orthorhombischen Kristallen.

Manganoracemat, $2MnC_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$, entsteht beim Eindampfen einer Manganoacetatlösung mit Traubensäure in Form von kleinen, gelblichweißen Kristallen. Diese sind luftbeständig und wenig löslich in Wasser.

Verbindungen des dreiwertigen Mangans.

Allgemeines. Stabilitätsbedingungen. Die Abkömmlinge des dreiwertigen Mangans sind wenig beständig und deshalb auch nicht sehr zahlreich; der Hauptgrund dafür ist die große Tendenz des $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ions, eine elektrische Ladung abzugeben. Das Auftreten von Manganiverbindungen ist daher daran gebunden, daß dem $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion stark elektroaffine Anionen gegenüberstehen. F'-, Cl'-, JO_3'-Ion und andere sind mit verhältnismäßig großen Konzentrationen von $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen verträglich, während Br'- und J'-Ion wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit nur neben viel geringeren Konzentrationen von $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion bestehen können. Doch ist eine hohe negative Elektroaffinität des negativen Partners noch nicht hinreichend. Alle Versuche zur Darstellung von Manganinitrat blieben erfolglos. Dies erscheint verständlich, wenn man bedenkt, daß alle Nitrate stark dissoziiert sind und daß das NO_3'-Ion nur geringe Neigung zur Bildung von komplexen Ionen hat. Bei der großen Tendenz des $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ions zur Abgabe einer positiven Ladung wird aber für die

Bildung und Beständigkeit der Manganisalze die Möglichkeit, an der Bildung von komplexen Ionen teilzunehmen, von großer Bedeutung sein. Die bekannten Manganiverbindungen sind deshalb entweder schwerlöslich oder wenig dissoziiert oder mehr oder minder komplex. In dieser Hinsicht ähnelt das $Mn^{\cdots}$-Ion anderen dreiwertigen Kationen und ist von ihnen nur quantitativ verschieden.

Ein weiterer Grund für die Unbeständigkeit der Manganisalze ist in ihrer Neigung zum Zerfall in zwei- und vierwertiges Mangansalz und der leichten Hydrolysierbarkeit des letzteren begründet. Die einfachen Salze sind in Lösung nur bei Anwesenheit ziemlich grosser Säuremengen beständig; ist die Lösung verdünnt und die Säuremenge klein, so beobachtet man bei allen Manganisalzen (entsprechend auch beim Sesquioxyd und Manganoxyduloxyd) Spaltung in Manganosalz und hydratisches Mangandioxyd. Lösungen von Manganisalzen sind daher bei Gegenwart von Manganosalzen beständiger.

Konstitution der Manganisalze. Die erwähnte Spaltung hat manche Forscher veranlaßt, die Manganisalze nicht als Derivate eines dreiwertigen Mangans aufzufassen, sondern als Verbindungen von zwei- mit vierwertigem Mangan. So wurde z. B. das Mangantrichlorid als das Manganosalz einer chlormanganigen Säure, $Mn^{\cdot\cdot}(MnCl_6)''$, aufgefaßt.

Meyer und Best[544]) meinten, daß „das Manganoxyd und das Manganoxyduloxyd nicht als selbständige Oxyde gelten können, sondern als Produkte des chemischen Gleichgewichts zwischen der Reduktion des höheren Oxyds MnO_2 und der Oxydation des niederen MnO zu betrachten sind; und zwar stellt $Mn_2O_3 = MnO \cdot MnO_2$ den labileren, $Mn_3O_4 = 2MnO \cdot MnO_2$ den stabileren Gleichgewichtszustand dar. Gemäß der sauren Natur des MnO_2 und der basischen des MnO tragen diese Zwischenoxyde den Charakter von salzartigen Verbindungen und dürfen als Manganomanganite aufgefaßt werden."

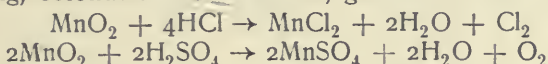
Obschon man für diese Auffassung vielleicht anführen könnte, daß die Existenz von Manganiten und des Anions $MnCl_6''$ in der Tat bewiesen ist, so müßte man doch anderseits einen merkwürdigen Zufall darin sehen, daß jene Gleichgewichtszustände gerade stöchiometrischen Verhältnissen entsprechen. Überdies ist die Spaltung der Manganisalze in Manganosalze und MnO_2 für die obige Auffassung der Konstitution der Manganisalze durchaus keine Stütze. Man könnte zahlreiche Beispiele aus der anorganischen Chemie dafür anführen, daß sich mittlere Oxydationsstufen leicht in eine höhere und eine niedere Stufe spalten. Niemand aber würde z. B. behaupten, daß in den Manganaten gleichzeitig sieben- und vierwertiges Mangan enthalten ist, weil sie durch Säuren in MnO_2 und Permanganate übergehen. Die Bildung von wohl definierten kristallinischen Doppelsalzen des Typus X_2MnCl_5 spricht aber sicher gegen die Formel $Mn^{\cdot\cdot}(MnCl_6)''$ für das Mangantrichlorid, und vor allem zeigt die Existenz der Manganalaune $XMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, daß die Manganiverbindungen zu den Ferri- und Chromiverbindungen in Parallele stehen. Vgl. auch [1112a]).

Bildung. Manganiverbindungen können durch Oxydation von Manganosalzen erhalten werden. Die Herstellung gelingt besonders leicht bei den schwer löslichen Verbindungen, dem Oxyd und dessen Hydraten, den Phosphaten $MnPO_4 \cdot H_2O$, $MnHP_2O_7$, $KMnP_2O_7$, $Mn(PO_3)_3$, dem Jodat $Mn(JO_3)_3$, den Perjodsäureverbindungen usw. Handelt es sich dagegen um die Bildung löslicher Salze, so muß man in ziemlich stark saurer Lösung und

bei hoher Konzentration des Anions arbeiten, um der Hydrolyse vorzubeugen, die elektrolytische Dissoziation des Manganisalzes zurückzudrängen und die Komplexbildung zu begünstigen.

Manganihydroxyd soll sich aus salmiak-ammoniakalischer Manganosalzlösung sogar schon beim Stehen an der Luft bilden [1067]), doch entsteht nach Jul. Meyer [1112a]) hierbei nur Mangandioxyd. Dagegen wird Kaliummanganicyanid durch Luftsauerstoff aus Kaliummanganocyanid gebildet. Manganiacetat entsteht aus $Mn(CH_3CO_2)_2$ durch Oxydation mit Fehlingscher Lösung [1067]). In saurer Lösung können MnO_2, Permanganate, HNO_3, Carosche Säure [1068]), Persulfat [1069]), $KBrO_3$ und H_2SO_4 [1070]) verwendet werden; auch anodische Oxydation (siehe Seite 688) führt zum Ziel. Meyer [1112a]) empfiehlt das leicht darstellbare Kaliummanganicyanid, $K_3Mn(CN)_6$, als Ausgangsstoff für die Darstellung des Manganihydroxyds und der übrigen Manganisalze.

Manganiverbindungen können ferner aus den höheren Oxydationsstufen, insbesondere aus MnO_2 und Mn_2O_7, durch Säuren erhalten werden, wobei Oxydation eines dritten Stoffes oder Entbindung von Sauerstoff oder Chlor stattfindet. Natürlich muß man auch hier Bedingungen innehalten, unter denen die Manganisalze beständig sind. Aus Permanganaten werden mit Salzsäure oder Essigsäure gleichzeitig Verbindungen des vier- und dreiwertigen Mangans erhalten. Während die Einwirkung von HCl oder H_2SO_4 in verdünnter Lösung, besonders in der Wärme, gemäß den Gleichungen



$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$
$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

bis zur Mn^{II}-Stufe führt, erhält man bei Anwendung konzentrierter Säure Manganichlorid oder Manganisulfat, die dann wahrscheinlich in Form von komplexen Anionen $MnCl_5''$, $Mn(SO_4)_2'$ und dergl. vorliegen. Die Manganisalze entstehen dabei durch Zersetzung primär gebildeter Verbindungen des Typus MnX_4, die sehr unbeständig sind. In der Tat bildet sich aus MnO_2 und seleniger Säure zuerst $Mn(SeO_3)_2$, und dieses geht erst beim Erhitzen in Manganiverbindungen über; ferner ist in der Lösung von MnO_2 in konzentrierter kalter Salzsäure wahrscheinlich neben $MnCl_3$ auch etwas $MnCl_4$ vorhanden.

Umgekehrt kann man durch Oxydation von Verbindungen des dreiwertigen Mangans zu denen des vierwertigen übergehen, z. B. $Mn(SO_4)_2$ aus $Mn_2(SO_4)_3$ (oder aus $MnSO_4$) erhalten.

Zerfall in Manganoverbindungen und höhere Oxydationsstufen. Die Tendenz des $Mn^{\cdots}$-Ions, eine positive Ladung unter gleichzeitiger Entladung eines Anions zu verlieren, ist, wie schon erwähnt, bedeutend. Doch läßt sich die Reaktion



$$2Mn^{\cdots} + 2Cl' \rightleftarrows 2Mn^{\cdot\cdot} + Cl_2$$

auch von rechts nach links beobachten, wenn man dafür sorgt, daß die Konzentration der $Mn^{\cdots}$-Ionen durch Komplexbildung klein gehalten wird. Selbst die Reaktion

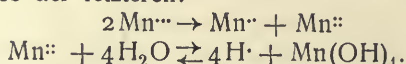


$$2Mn^{\cdots} + 2J' \rightleftarrows 2Mn^{\cdot\cdot} + J_2$$

geht von rechts nach links vor sich, wenn man durch Zusatz von Fluorionen die Bildung des Komplexes MnF_5'' ermöglicht. Versetzt man eine Lösung von $(NH_4)HF_2$ mit Lösungen von $MnSO_4$ und etwas Flußsäure, so verschwindet nach Zusatz von Jodlösung und Stärke, wenn auch langsam (rascher im Sonnenlichte), die blaue Farbe. Bei geringem Zusatz von H_2SO_4 werden die F'-Ionen zur Bildung der schwach ionisierten Flußsäure verbraucht, die

Konzentration an $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen somit erhöht, und infolgedessen erscheint sofort die blaue Farbe der Jodstärke wieder (Skrabal[1071]).

Der Zerfall der Manganiverbindungen in schwach saurer Lösung in Manganosalze und Mangandioxyd wird durch die Unlöslichkeit des letzteren sehr befördert. Die Vorgänge, die hierbei stattfinden, sind die Spaltung des Manganiions in eine niedere, $Mn^{\cdot\cdot}$, und in eine höhere, $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Oxydationsstufe und die Hydrolyse der letzteren:



$$2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{::}$$
$$Mn^{::} + 4\,H_2O \rightleftarrows 4\,H^{\cdot} + Mn(OH)_4.$$

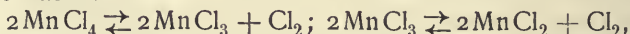
Diese Zersetzung der Manganisalze, die unter den erwähnten Umständen praktisch vollständig verläuft, ist die Umkehrung der Bildungsreaktion von $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Verbindungen aus Manganoverbindungen und MnO_2 (z. B. Bildung des Manganioxalats aus MnO_2, $MnSO_4$ und Oxalsäure).

Dadurch wird die Frage nahegelegt, ob sich in Lösungen zwischen den drei Oxydationsstufen ein (homogenes) Gleichgewicht einstellen kann:



$$2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{::}.$$

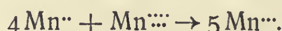
Dies ist sehr wahrscheinlich, wenn auch bisher nicht streng bewiesen. Wie S. 690 erwähnt wurde, verläuft bei der Elektrolyse von $MnSO_4$-Lösungen die Kurve, welche die Änderung des anodischen Potentials mit dem Oxydationsgrad darstellt, stetig; die Oxydation von $Mn^{\cdot\cdot}$ zu $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ und von $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $Mn^{::}$ erfolgt nicht stufenweise, sondern gleichzeitig. Ferner enthalten die Lösungen, die man aus Permanganat oder MnO_2 mit konzentrierter kalter Salzsäure erhält, $MnCl_4$ und $MnCl_3$. Da beide Chloride die Tendenz zur Chlorabgabe haben:



$$2\,MnCl_4 \rightleftarrows 2\,MnCl_3 + Cl_2;\quad 2\,MnCl_3 \rightleftarrows 2\,MnCl_2 + Cl_2,$$

so muß, falls beide Reaktionen reversibel verlaufen, die Konzentration jedes einzelnen Chlorids von der der beiden anderen abhängen, d. h. unter den drei Oxydationsstufen Gleichgewicht herrschen.

Bezüglich der Beziehungen der Manganistufe zur Permanganatstufe sei daran erinnert, daß Manganisalze aus Manganosalzen und Permanganat entstehen können:



$$4\,Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow 5\,Mn^{\cdot\cdot\cdot}.$$

Skrabal glaubt die Umkehrbarkeit dieser Reaktion aus der Entstehung der Übermangansäure bei der Oxydation von Manganosalzen durch heißes Bleisuperoxyd-Salpetersäuregemisch (Reaktion von Crum) folgern zu können, indem er annimmt, daß hier die Permanganatbildung durch Selbstoxydation-Reduktion von $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen erfolgt. In der Tat bleibt die Oxydation, wenn größere Mengen von Phosphorsäure oder Essigsäure anwesend sind, beim Manganiphosphat oder -acetat stehen. Die Abnahme der freien Energie bei dem Zerfall der Manganiionen nach



$$2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{::}$$

ist größer als bei der Spaltung zu Permanganat. Doch wird die letztere Reaktion durch Kleinheit der Manganoionenkonzentration begünstigt und durch Anwesenheit gewisser Katalysatoren, z. B. durch Silbersalze, katalytisch beschleunigt[329, 329a].

Die Farbe der wässerigen Lösungen von Manganisalzen ist braun bis rot in verschiedenen Abstufungen, die wahrscheinlich von dem Grad der Komplexität der Manganiverbindungen abhängen. Lösungen des Chlorids in salzsaurem Alkohol und Äther sind grün.

Hoppe-Seyler[146]) hat unter Widerlegung anderer Forscher[1072]) nachgewiesen, daß die Färbungen einiger Manganisalze und der Übermangansäure zwar äußerlich ähnlich erscheinen, in verdünnter wässeriger Lösung aber spektroskopisch verschieden sind.

Manganisalze sind lichtempfindlich[1073]); bei der Einwirkung des Lichtes werden sie zu Manganosalzen reduziert, und zwar unter gleichzeitiger Oxydation etwa anwesender organischer Stoffe. Die Gebrüder Lumière[1074]) benutzten diese Eigenschaft zur Herstellung eines lichtempfindlichen Papiers. Vermischt man z. B.[1075]) eine konzentrierte Lösung von $KMnO_4$ mit überschüssiger starker Oxalsäurelösung unter Kühlung, so erhält man eine rotbraune Manganisalzlösung, die durch Wärme und Licht weiter reduziert wird. Diese braune Lösung reagiert mit den meisten aromatischen Aminen unter Bildung von Farbstoffen, die im allgemeinen mit denen, die durch Chromsäuremischung erhalten werden, identisch sind. Taucht man Albuminpapier in die braune Lösung, so erhält man ein lichtempfindliches Papier, das, nach dem Exponieren in die Lösung eines Aminsalzes gebracht, an den Stellen, wo das Manganisalz durch das Licht noch nicht reduziert ist, charakteristische Färbungen annimmt; z. B. grün bei Anwendung von Anilin oder o-Toluidin, rot mit o-Toluidin, veilchenblaurot mit p-Xylidin, schwarz mit β-Naphtylamin, braun mit p-Amidophenolchlorhydrat. Anorganische Salze des dreiwertigen Mangans, z. B. das Fluorid und Phosphat, verhalten sich ebenso. In ähnlicher Weise wie Oxalsäure verhalten sich gegen $KMnO_4$ Weinsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Bernsteinsäure u. a. Siehe ferner [1076]).

Magnetismus. Manganisalze sind nach Weber[1077]) schwächer magnetisierbar als Manganosalze. Sie verhalten sich danach qualitativ zu einander wie die Chromisalze zu den Chromosalzen[470]), während Ferrisalze stärker magnetisierbar als Ferrosalze sind. Weber fand:

	Molekularer Magnetismus	Verhältnis Mn^{III}-Salz/Mn^{II}-Salz
$MnCl_3$	0,01098	0,7133
$Mn_2(SO_4)_3$	$<$ 0,0115	0,756
$MnPO_4$	0,01084	0,712

Der Molekularmagnetismus der Manganisalze beträgt also etwa $^2/_3$ desjenigen der Manganosalze.

Oxydationspotential. Peters[1078]) versuchte, allerdings ohne Erfolg, die Potentiale indifferenter Elektroden in Gemischen von Mangano- und Manganisalzen zu bestimmen. Beim Messen der braunen Lösung von feingepulvertem Mangandioxyd in einer stark salzsauren Lösung von überschüssigem Manganochlorid gegen die Normal-Kalomelelektrode fand er sehr hohe Oxydationspotentiale von rund + 1,5 Volt, also + 1,8 Volt gegen den Wasserstoffnullpunkt; bei Zusatz von Manganichlorid stieg das Potential, während $MnCl_2$, allerdings weniger stark, in umgekehrtem Sinne wirkte. Zusatz von NaF-Lösung bewirkte eine Umwandlung der ursprünglich braunen Färbung der Lösung nach Hellrot, rief aber ein nur geringes Sinken des Oxydationspotentials hervor. Infolge der Unbeständigkeit des Manganichlorids bei Gegenwart von platiniertem Platin konnten keine konstanten und übereinstimmenden Potentialwerte erhalten werden.

Auch die Deutung der EMK-Werte, die Chilesotti[388]) an elektrolytisch oxydierten $MnSO_4$-Lösungen bei Gegenwart von größeren H_2SO_4-Mengen beobachtet hat (vergl. S. 804), ist schwierig, da die Konzentrationsverhältnisse der Ionen $Mn^{\cdots}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$ in den untersuchten Lösungen nicht einmal annähernd bekannt sind.

In Ermangelung eines zahlenmäßigen Wertes für das Oxydationspotential $Mn^{\cdots} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot}$ muß man sich mit der qualitativen Feststellung begnügen, daß die oxydierenden Eigenschaften der Manganisalze sehr energische sind; sie werden daher auch zur Darstellung organischer Verbindungen verwendet[1079, 1080]). Lang fand z. B., daß die Seitenketten aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Manganiverbindungen oxydiert werden. So erhält man Benzaldehyd aus Toluol, Vanillin aus Isoeugenol. Auch aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Naphthalin, Anthracen und Phenanthren, werden zu den entsprechenden Chinonen oxydiert. Alkohole werden in Aldehyde oder Ketone übergeführt, so Methylalkohol in Formaldehyd, Menthol in Menthon.

Chemisches Verhalten. Die Lösungen der verschiedenen Manganisalze verhalten sich gegen Reagenzien nicht sämtlich gleich, da die Ionisations- und Komplexverhältnisse in ihnen z. T. recht verschieden sind. Lösungen von $MnCl_3$ und $Mn_2(SO_4)_3$ verhalten sich ähnlich. Alkalihydroxyde, -carbonate und -bicarbonate fällen aus ihnen Manganihydroxyd; auch mit Calcium- und Bariumcarbonat[1081]) tritt diese Umsetzung ein, während dies bei Manganosalzen nicht der Fall ist. Durch H_2S werden die beiden Manganisalze reduziert, $(NH_4)_2S$ liefert fleischrotes MnS. Gewöhnliches Natriumphosphat gibt Manganiphosphat, wenn die Lösung durch NH_3 möglichst neutralisiert wird.

Die schöne purpurrote Lösung, die man mit Wasser aus der Schmelze von Mn_2O_3 mit sirupdicker H_3PO_4 erhält, ist im Vergleich mit den Lösungen anderer Manganisalze sehr beständig und verhält sich auch chemisch etwas verschieden. KOH erzeugt zwar einen braunen Niederschlag, aber NH_3 färbt die Lösung nur dunkelrot, und $(NH_4)_2S$ gibt keine Fällung. $BaCO_3$ entfärbt die Lösung schon in der Kälte unter Abscheidung von Manganiphosphat. Auch Lösungen eines Manganisalzes in KCN werden durch $(NH_4)_2S$ nicht gefällt.

Über das besondere Verhalten anderer Manganisalze siehe bei den einzelnen Verbindungen.

Oxydierbare Stoffe entfärben alle Manganisalzlösungen sehr leicht unter Bildung von Manganosalzen.

Manganifluorid. Wasserfreies MnF_3 (Moissan[110, 402])) erhält man in reiner Form bei der Einwirkung von Fluor auf frisch geschmolzenes und gepulvertes MnJ_2 im Platinschiffchen in der Kälte; das Jod entweicht dabei als Jodfluorid; MnF_3 hinterbleibt in dem Platinschiffchen. MnF_3 entsteht auch bei der Einwirkung von Fluor auf metallisches Mangan oder auf MnF_2 oder $MnCl_2$; doch kommt die Reaktion vor der vollständigen Umwandlung zum Stillstand.

Seine Farbe ist die der Weinhefe, sein spezifisches Gewicht 3,54. Beim Erhitzen zerfällt es in MnF_2 und Fluor. Diese Zersetzung bestimmt zum Teil das chemische Verhalten des Trifluorids, indem es sich gegen die verschiedenen Elemente wie $MnF_2 + F$ verhält. So entstehen beim Erhitzen

mit H_2, S, P, As, Bi, B, C die entsprechenden Fluorverbindungen neben MnF_2. Die Halogene wirken erst bei Dunkelrotglut unter Bildung von wenig gut definierten Verbindungen ein. Sauerstoff liefert bei Rotglut Mn_2O_3. Durch gasförmigen Chlorwasserstoff wird das Trifluorid unter Entbindung von Chlor reduziert. Mit wenig Wasser bildet sich zuerst eine rote Lösung, die sich unter Bildung von HF, MnF_2 und Abscheidung von braunen Manganoxyden zersetzt. MnF_3 löst sich in wässeriger HCl, HNO_3, H_2SO_4 zu kastanienbraunen Lösungen, die durch Wasser zersetzt werden. H_2S wird bei 200^0 zersetzt. Beim Erhitzen mit PCl_3 im geschlossenen Rohr auf 150^0 reagiert es nach der Gleichung



$$6\,MnF_3 + 2\,PCl_3 \rightarrow 2\,PF_3Cl_2 + 6\,MnF_2 + Cl_2.$$

Mit Tetrachlorkohlenstoff liefert es MnF_2, Cl_2 und CF_4.

Dihydrat, $MnF_3 \cdot 2H_2O$[400, 542, 1082—1085]). Beim Einengen der dunkelrotbraunen Lösung des natürlichen Manganits (Berzelius) oder des Manganoxyduloxyds (Christensen) in Flußsäure scheiden sich dunkelrotbraune, in der Durchsicht rubinrote Säulen ab, die ein rosarotes Pulver geben und aus Flußsäure umkristallisiert werden können. Petersen[405]) bemerkte bei der Darstellung größerer Mengen des Salzes, daß es eine ausgeprägte Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen zeigt, indem bei ruhigem Stehen der eingeengten Lösung nur ein Teil des Salzes auskristallisiert und die übrige Lösung erst beim Schütteln oder Umgießen zu einem dicken Brei von kleinen Kristallen erstarrt.

Nach Müller und Koppe kann man Lösungen des Mangantrifluorids sehr einfach erhalten, wenn man eine $KMnO_4$-Lösung mit einer solchen eines Manganosalzes bei Gegenwart von Flußsäure versetzt; bei Zusatz der entsprechenden Alkalifluoride zu der Lösung bilden sich die Doppelsalze $K_2MnF_5 \cdot H_2O$, Na_2MnF_5, $(NH_4)_2MnF_5$. Dieser Reaktionsverlauf der Umsetzung von Permanganat mit Manganosalz in Gegenwart von Flußsäure ist darum besonders bemerkenswert, weil die Reaktion zwischen MnO_4'-Ion und $Mn^{\cdot\cdot}$-Ion z. B. in schwach salpetersaurer Lösung in Gegenwart von Zinksalzen, d. i. unter den Bedingungen der Volhardschen Titrationsmethode, für Mangan ganz anders abläuft, nämlich gemäß



$$2\,MnO_4' + 3\,Mn^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O \rightarrow 5\,MnO_2 + 4\,H^{\cdot},$$

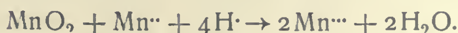
während bei Anwesenheit von Flußsäure die Reaktion in der Hauptsache durch die Gleichung



$$MnO_4' + 4\,Mn^{\cdot\cdot} + 8\,H^{\cdot} \rightarrow 5\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O$$

dargestellt wird. Man kann zur Erklärung annehmen, daß aus $Mn^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ stets primär $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen entstehen, welche sich aber unter den Bedingungen der Volhardschen Titration in $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$ spalten, während Mn^{III} bei Anwesenheit von Fluorion durch Bildung des beständigen komplexen Anions MnF_5'' erhalten bleibt. Manganosalze können also bei Gegenwart von Fluorwasserstoffsäure durch Permanganat nicht titrimetrisch bestimmt werden.

Auch MnO_2, das an sich durch Flußsäure kaum angegriffen wird, wirkt auf Manganosalze bei Gegenwart jener Säure unter Bildung von dreiwertigem Mangan ein:



$$MnO_2 + Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O.$$

Auf diese Umsetzung könnte man ein Reinigungsverfahren des Mangandioxyds von beigemengten niedrigeren Manganoxyden gründen.

Auch die Elektrolyse von Manganosalzlösungen geht bei Gegenwart von HF

anders vor sich als sonst. Solange noch Mn··-Ionen vorhanden sind, bildet sich dann nur Manganisalz.

Manganifluoriddihydrat löst sich in wenig Wasser vollkommen unverändert auf; beim Verdünnen der Lösung oder beim Erwärmen tritt Zersetzung ein. Die Lösung in HF-haltigem Wasser kann aber in der Wärme konzentriert werden; sie ist bedeutend beständiger. Ammoniak scheidet aus der Lösung Manganihydroxyd ab.

Petersen[405]) ermittelte die Wärmetönungen, die bei der Mischung einer Lösung von $2MnF_3$ in $3HF + 600$ Mol H_2O einmal mit einer Lösung von $3HF$ in $1200 H_2O$ und zweitens mit einer Lösung von $9NaOH + 1200 H_2O$ eintreten. Die erste Wärmetönung ist so gering, daß sie ohne merklichen Fehler gleich null gesetzt werden kann. Nimmt man an, daß die Wärmetönung bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf das neutrale Fluorid auch für die drei ersten Mole HF gleich null sei, so läßt sich aus der zweiten Wärmetönung von 94824 cal und der bekannten Neutralisationswärme der Flußsäure die Neutralisationswärme $(Mn(OH)_3, 3HF)$ zu 25800 cal berechnen.

Lösungen von Mangantrifluorid geben mit Lösungen der Alkalifluoride wohl definierte Doppelsalze.

Dinatriummanganifluorid, Na_2MnF_5, scheidet sich beim Vermischen der Lösung von hydratischem Mn_3O_4 in Flußsäure mit konzentrierter NaF-Lösung aus und wird durch Waschen mit HF-haltigem Wasser von beigemengtem Natriumfluorid befreit. Das Salz ist schwerlöslich. Beim Schmelzen verliert es seine rote Farbe. Die Kristalle bestehen aus mikroskopisch kleinen, rechtwinkligen Tafeln.

Dikaliummanganifluorid, $K_2MnF_5 \cdot H_2O$ scheidet sich aus MnF_3-Lösungen auf Zusatz von KF sofort als kristallinischer Niederschlag aus. Es kann auch in sehr einfacher Weise nach Müller und Koppe[1086]) erhalten werden, indem man in einer Pt-Schale nacheinander 8,9 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ in 30 ccm H_2O gelöst, 8 g 40 proz. Flußsäure (= 3,2 g HF), 1,58 g $KMnO_4$ in 20 ccm H_2O gelöst und 5,8 g KCl in 25 ccm H_2O mischt.

Das Kaliumdoppelsalz ist beständiger als das Natriumsalz; bei 100^0 verliert es fast nichts an Gewicht und kann ohne Reduktion geschmolzen werden. Daher ist es auch durch Schmelzen von MnO_2 mit überschüssigem KHF_2 in der Bunsenflamme zu erhalten. Die so gewonnene rote Schmelze wird mit HF-haltigem Wasser ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit sich braun zu färben beginnt.

Das Salz wird durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher beim Erwärmen unter Abscheidung von Manganihydroxyd zersetzt. Es löst sich in Säuren je nach deren Anion mit brauner, roter oder rotvioletter Farbe.

Der Atommagnetismus des Mangans in $K_2MnF_5 \cdot H_2O$ ist 43,35[1087]).

Diammoniummanganifluorid, $(NH_4)_2MnF_5$, wird ähnlich den vorigen Salzen erhalten. Es bildet schöne, dunkelrote, prismatische Kristalle. Durch Umkristallisieren aus HF- und NH_4F-haltiger Lösung gewinnt man es in Form von schwarzen Prismen (Christensen).

$ZnMnF_5$ mit 4 und vielleicht auch mit $7H_2O$ (Christensen).

$CoMnF_5 \cdot 4H_2O$.

$Ag_2MnF_5 \cdot 4H_2O$ entsteht beim Eindampfen der gemeinsamen Lösung der Einzelsalze in fast schwarzen Kristallen, die bei 110^0 wasserfrei werden.

Thallium-Mangano-Manganifluorid, $5TlF \cdot MnF_2 \cdot 2MnF_3$. Ein den Alkalimanganifluoriden analoges einfaches Thalliumdoppelsalz konnte nicht erhalten werden[1083]).

Manganichlorid, $MnCl_3$, ist in festem Zustand nicht oder wenigstens nur in sehr schlecht definierter Form bekannt, doch kennt man seine Lösungen in Wasser, Alkohol und Äther und wohl definierte Doppelsalze.

Die tiefbraune Lösung von MnO_2 in kalter, konzentrierter Salzsäure enthält nach einigen Forschern Manganitrichlorid, nach anderen dagegen Tetrachlorid, vielleicht auch noch Dichlorid[541, 544, 601, 1084–1106, 1111]).

Die Reaktionsgleichung der Auflösung von MnO_2 in kalter konzentrierter Salzsäure wäre demnach entweder



$$2MnO_2 + 8HCl \rightarrow 2MnCl_3 + 4H_2O + Cl_2$$

oder



$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_4 + 2H_2O;$$

der letzteren Reaktion würde eine mehr oder wenige vollständige Spaltung des Tetrachlorids in $MnCl_2$ und Cl_2 folgen. Die für die eine oder andere Auffassung angeführten Gründe sind nicht streng bündig.

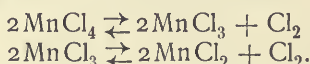
Neumann, Rice, Meyer und Best einerseits sehen in der Bildung von Doppelverbindungen des Mangantrichlorids einen strengen Beweis für das Vorhandensein von $MnCl_3$ in den Lösungen. Die Abweichungen in den Angaben über die Oxydationsstufe des in der braunen Lösung befindlichen Mangans, welche nach den jodometrischen Bestimmungen zwischen $MnCl_3$ und $MnCl_4$ schwanken, können davon herrühren, daß der größte Teil des in Freiheit gesetzten Chlors in der braunen Flüssigkeit gelöst bleibt und nur allmählich abgegeben wird. Zugunsten dieser Ansicht spricht einmal die Größe der Magnetisierbarkeit solcher Lösungen von MnO_2 in HCl; sie ist nach Weber[1077]) nahezu dieselbe, wie die des Manganiphosphats. Im gleichen Sinne spricht das Ergebnis der jodometrischen Analyse der grünen Lösung, die man beim Ausschütteln der braunen, stark salzsäurehaltigen Lösung mit Äther oder direkt aus MnO_2 und wasserfreiem, mit HCl gesättigem Äther erhält; in solchen Lösungen ist das Atomverhältnis von Mn zu aktivem Chlor 1 : 1. Dazu kommt noch, daß Mn_2O_3 sich in kalter konzentrierter Salzsäure oder in wasserfreiem, mit HCl gesättigtem Äther auflöst und im einen Falle eine braune, im anderen eine grüne Lösung liefert, welche in allen ihren Eigenschaften identisch sind mit den bei Anwendung von MnO_2 erhaltenen; nur enthalten die frisch bereiteten Lösungen keine erheblichen Mengen freien Chlors.

Andererseits soll nach Vernon in der braunen wässerigen Lösung $MnCl_4$ enthalten sein, weil ein Luftstrom bei —26° in zwei Stunden nur geringe Mengen von Chlor austreibt und dieses unter den erwähnten Bedingungen auch nicht als festes Hydrat zurückbleibt. Mit Steigerung der Temperatur nehmen die sich entwickelnden Chlormengen ganz regelmäßig zu, so daß nach Ansicht Vernons für eine intermediäre Verbindung $MnCl_3$ kein Anhaltspunkt vorliegt. Die bei gewöhnlicher Temperatur aus der Lösung entwickelte Chlormenge ist noch nicht die Hälfte derjenigen, die sich entwickeln sollte, wenn man die Entstehung von $MnCl_3$ annimmt. Ferner beträgt nach Vernon die Menge des Dioxyds, die ausfällt, wenn man die braune Lösung in viel Wasser gießt, stets über 50 Proz. des angewandten MnO_2, während allerdings andere Forscher angeben, daß selbst bei —20° nur 47 Proz. des angewandten Mangandioxyds wieder ausfallen.

Franke will aus der oben erwähnten grünen ätherischen Lösung eine Verbindung H_2MnCl_6 in grünen ölartigen Tropfen erhalten haben; in der grünen ätherischen Lösung soll nach ihm das Manganosalz dieser Säure, $Mn^{\cdot\cdot}(MnCl_6)''$, enthalten sein, was ihr jodometrisches Verhalten erklären würde. Meyer und Best konnten aber diese Säure nicht wieder erhalten.

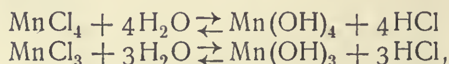
Die Bildung der braunen Lösung aus einer salzsäurehaltigen Lösung von $MnCl_2$ durch Einleiten von Chlor spricht weder für die eine noch für die andere Ansicht. Nach Berthelot löst sich Chlor in konzentrierter, rein wässeriger $MnCl_2$-Lösung ($1\,MnCl_2 : 11\,H_2O$) in geringerer Menge als in Wasser, ohne daß dabei eine von der gewöhnlichen Lösungswärme des Chlors sehr abweichende Wärmemenge (4400 cal statt 3000 cal für 1 Mol Cl_2) auftritt. Anders ist es in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure. Die Löslichkeit des Chlors wird dann verdreifacht, und die Wärmetönung für die ersten Anteile des absorbierten Chlors steigt bis auf 9200 cal für 1 Mol Cl_2. Berthelot nimmt in der Lösung ein Mangantetrachloridchlorhydrat, $MnCl_4 \cdot nHCl$, an, das schon in der Kälte und besonders in der Wärme leicht zersetzlich ist.

In den braunen Lösungen von MnO_2 in konzentrierter Salzsäure muß man jedenfalls ein System voneinander abhängiger Gleichgewichte annehmen. $MnCl_4$ und $MnCl_3$ besitzen gewiß auch in Lösung eine erhebliche Chlortension, da es, wie Vernon gezeigt hat, möglich ist, durch einen genügend lange hindurchgesandten Luftstrom alles aktive Chlor auszutreiben. Von den beiden Verbindungen wird $MnCl_4$ sich leichter zersetzen als $MnCl_3$, und die letztere Verbindung daher in der braunen Lösung überwiegen. Man hat also die Dissoziationsgleichgewichte zu berücksichtigen:



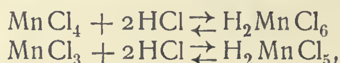
$$2\,MnCl_4 \rightleftarrows 2\,MnCl_3 + Cl_2$$
$$2\,MnCl_3 \rightleftarrows 2\,MnCl_2 + Cl_2.$$

Außer diesen können noch die hydrolytischen Gleichgewichte der beiden Chloride ins Spiel treten:



$$MnCl_4 + 4\,H_2O \rightleftarrows Mn(OH)_4 + 4\,HCl$$
$$MnCl_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows Mn(OH)_3 + 3\,HCl,$$

doch werden diese in stark HCl-haltiger Lösung zurückgedrängt sein, zumal da die beiden Chloride mit Salzsäure sicherlich komplexe Chlorhydrate geben, z. B.:



$$MnCl_4 + 2\,HCl \rightleftarrows H_2MnCl_6$$
$$MnCl_3 + 2\,HCl \rightleftarrows H_2MnCl_5,$$

von denen sich die bekannten Doppelchloride ableiten. Der Einfachheit halber wurde hierbei von intermediären hydrolytischen Gleichgewichten abgesehen, sowie von der an sich wohl möglichen Entstehung von Verbindungen wie $HMnCl_5$, $HMnCl_4$, H_3MnCl_6.

Die Annahme solcher Lösungsgleichgewichte ist mit keiner der beobachteten Tatsachen unvereinbar, da die Änderung der Konzentration einer am Gleichgewicht teilnehmenden Molekelgattung die gesamten Gleichgewichte verschieben muß. Es ist so auch ersichtlich, daß man zu demselben System von Gleichgewichten sowohl vom MnO_2 wie vom Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 aus gelangen kann: die Gleichgewichte werden nur mehr oder weniger nach der einen oder andern Seite verschoben sein, worauf auch die Konzentration an Gesamtmangan und die in Lösung befindlichen Salzsäuremengen von Einfluß sein werden. Die Beobachtung Chilesottis[388]) (siehe S. 690), daß die elektrolytische Oxydation von $Mn^{\cdot\cdot}$ zu $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ und von $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ nicht stufen-

weise, sondern gleichzeitig erfolgt, spricht ebenfalls für die Annahme solcher Gleichgewichte unter den drei Oxydationsstufen des Mangans. Ferner lassen sich bei der Einwirkung kalter konzentrierter Salzsäure auf Permanganate [1107]) Lösungen erhalten, aus denen sich zuerst die Salze X_2MnCl_6, dann die des Trichlorids, X_2MnCl_5, abscheiden. Ob dabei auch $MnCl_2$ in der Lösung anwesend ist, wurde nicht festgestellt. Bei Ausschluß von Wasser, d. h. bei Anwendung von organischen Lösungsmitteln, scheint das Gleichgewicht unter den drei Manganchloriden stark nach der Trichloridseite verschoben zu sein; wenigstens sind die Chlorhydrate des Trichlorids unter diesen Umständen beständiger als die des Tetrachlorids. Vielleicht würden Verteilungsversuche gegen organische Lösungsmittel manchen Aufschluß über die Konstitution jener braunen wässerigen Lösungen bringen. Dafür sprechen die nachfolgenden präparativen Befunde.

Holmes [1108]) leitete in eine Suspension von MnO_2 in CCl_4 unter Kühlung und Schütteln trockenen Chlorwasserstoff ein. Dabei ging kein Mangan in Lösung, doch trat Umsetzung des MnO_2 ein. Aus dem Rückstand wurde durch mit fester Kohlensäure gekühlten Äther $MnCl_3$ ausgezogen [1109]). Holmes beschreibt das Mangantrichlorid als eine feste, fast schwarze Masse mit schwach grünlichem Ton, die sich leicht unter Chlorentwicklung, insbesondere sofort durch Wasser zersetzt, in trockenem Äther sich aber mit violetter Farbe, in absolutem Alkohol mit weinroter Farbe löst.

Beim Einleiten von Chlor in Suspensionen von MnO_2 in trockenem Äther entstehen dagegen violette Lösungen, die erst beim Einleiten von HCl-Gas grün werden (Jörgensen [1110])). Zur Darstellung der grünen Mangantrichloridlösung können außer MnO_2 auch Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 verwendet werden. Die Lösungen, die beim Übergießen der erwähnten Oxyde mit wasserfreiem, salzsäuregesättigtem Äther entstehen, sind tiefgrün, enthalten aber stets nur wenig Chlorid.

Konzentriertere $MnCl_3$-Lösungen, wie sie für die Darstellung der Doppelsalze geeignet sind, werden folgendermaßen erhalten: man übergießt 5 g fein gepulvertes $KMnO_4$ mit 50 ccm absolutem Alkohol und setzt das gleiche Volum HCl-gesättigten Alkohols unter Schütteln und Kühlen hinzu. Unter lebhafter Entwicklung von Chlor und Acetaldehyd nimmt die Lösung eine reine, tiefdunkelgrüne Färbung an. Beim Abkühlen in einer Kältemischung scheidet sich das gebildete Chlorkalium vollständig ab.

Wie die ätherische Lösung zersetzt sich auch die alkoholische durch geringe Wassermengen sofort unter Abscheidung von $Mn(OH)_3$. Ist HCl in genügender Konzentration zugegen, so läßt sich die Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzen, ohne daß sichtbare Zersetzung eintritt. Bei längerem Erhitzen oder beim Eindampfen im Vakuum über H_2SO_4 und KOH tritt aber Reduktion unter Entfärbung der Lösung ein. Zusatz von alkohollöslichen Metallchloriden, wie $HgCl_2$, ruft sofort Reduktion hervor. Beim Verdünnen mit HCl-freiem Alkohol geht die grüne Farbe allmählich in rotviolett bis rotbraun über. Ätherzusatz stellt aber die grüne Färbung wieder her.

Vom Mangantrichlorid leiten sich gut kristallisierte Doppelchloride vom Typus $2Me^{I}Cl \cdot MnCl_3$ ab; sie entstehen alle in analoger Weise und werden von Wasser hydrolytisch zerlegt.

Kaliummanganichlorid, K_2MnCl_5. Zur Darstellung sättigt man die braune Lösung eines höheren Manganoxyds in konzentrierter Salzsäure bei

Eiskühlung mit HCl-Gas (nach Neumann auch mit Chlor) und versetzt mit 10 proz. KCl-Lösung. Die kristallinische Ausscheidung wird möglichst rasch abgesaugt, mit Eisessig oder absolutem, HCl-gesättigtem Alkohol gewaschen und im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet.

Nach Rice soll das Salz ein Mol H_2O enthalten. Meyer und Best[544]) fanden es aber ebenso wie Neumann wasserfrei, obwohl sie eine andere, vom Permanganat in essigsaurer Lösung ausgehende Darstellungsmethode benutzten. Eine ähnliche Methode geben Weinland und Dinkelacker[1107]) an. Nach ihnen trägt man gepulvertes Kaliumpermanganat in 40 proz., durch eine Kältemischung gekühlte Salzsäure. Aus dem dabei ausfallenden, feinen braunen Niederschlag läßt sich K_2MnCl_6, ein Doppelsalz des vierwertigen Mangans, isolieren, während aus der tief dunkelrotbraunen Mutterlauge auf Zusatz von konzentrierter KCl-Lösung das Doppelsalz des dreiwertigen Mangans ausfällt.

K_2MnCl_5 bildet ein kristallinisches, dunkelrotes Pulver, das, unter dem Mikroskop betrachtet, aus oktaedrischen oder würfelähnlichen Kriställchen zu bestehen scheint. In Salzsäure ist es etwas löslich.

Rubidiummanganichlorid, Rb_2MnCl_5, wurde von Weinland und Dinkelacker wie das Kaliumsalz erhalten. Das Salz ist in konzentrierter Salzsäure so schwer löslich, daß die oben erwähnte rotbraune $MnCl_3$-Lösung auf Zusatz von RbCl in genügender Menge vollkommen entfärbt wird. Das Salz bildet ein rotes kristallinisches Pulver aus mikroskopisch kleinen, roten Kriställchen von Würfel- oder Rhomboederform.

Cäsiummanganichlorid, Cs_2MnCl_5. Meyer und Best beschreiben das Salz als braunen, sehr zersetzlichen Niederschlag, Weinland und Dinkelacker geben dagegen an, daß das Salz im auffallenden Lichte dunkelgrauschwarz ist und unter dem Mikroskop rot durchscheinende Kriställchen zeigt. Es ist wie das Rubidiumsalz sehr schwer löslich in Salzsäure.

Ammoniummanganichlorid, $(NH_4)_2MnCl_5 \cdot H_2O$ (Neumann, Rice, Weinland und Dinkelacker). Rotschwarzes, kristallinisches Pulver, das unter dem Mikroskop dem Kaliumsalz ähnelt, aber etwas löslich in HCl ist. Oberhalb 100° verliert es Chlor und Wasser. Das Salz ist scheinbar isomorph mit der entsprechenden Verbindung des Eisenchlorids $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$.

Die oben beschriebene grüne, ätherische oder alkoholische, HCl-haltige $MnCl_3$-Lösung liefert bei der Einwirkung von Pyridin und Chinolin, dunkelgrüne, gut kristallisierte Verbindungen vom Typus der Alkalidoppelsalze. Man kann auf diese Weise bei vorsichtigem Arbeiten das Mangan fast quantitativ als Trichlorid ausfällen[544]).

Pyridiniummanganichlorid, $(C_5H_6N)_2MnCl_5$, hält sich, mit wasserfreiem Äther gewaschen und über H_2SO_4 aufbewahrt, längere Zeit unverändert, während es an der Luft schnell unter Cl_2-Abgabe und Entfärbung in Manganosalz übergeht. In reinem Alkohol löst es sich mit rotbrauner, in HCl-haltigem Alkohol mit grüner Farbe auf. Äther fällt aus beiden Lösungen das Doppelsalz unverändert wieder aus. Wasser bildet mit dem Salz zuerst eine klare, rotbraune Lösung, die sich bald trübt und $Mn(OH)_3$ abscheidet.

Chinoliniummanganichlorid, $(C_9H_8N)_2MnCl_5$, ist leichter zersetzlich als das Pyridinsalz und dementsprechend schwerer rein zu erhalten.

Basisches Manganichlorid, MnOCl[1111]).

Manganibromid. Frisch gefälltes Mangandioxydhydrat löst sich in ätherischer oder alkoholischer Bromwasserstoffsäure mit gelbbrauner Farbe

auf; die Färbung rührt aber nicht, wie Ricklès[541]) glaubt, von einem höheren Manganbromid, sondern zweifellos von freiem Brom her. Pyridinbromhydrat fällt aus der Lösung, ohne daß sich eine weitere Bromausscheidung bemerkbar macht, das Manganodoppelsalz $MnBr_2 \cdot 2C_5H_6NBr$ ab (Meyer und Best[544])).

Manganicyanid ist als solches unbekannt, bildet aber den Neutralteil des dreiwertigen komplexen Anions $Mn(CN)_6'''$ der an sich ebenfalls unbekannten Manganicyanwasserstoffsäure, von der sich zahlreiche bekannte Salze herleiten. Die Manganicyanide der Alkalien und der Erdalkalien lassen sich durch Oxydation von Manganocyanidlösungen an der Luft oder rascher mit Chlor erhalten. Möglicherweise läßt sich auch die Oxydation auf elektrolytischem Wege ausführen, nur müßte man in Anbetracht der geringeren Beständigkeit des Anions $Mn(CN)_6'''$ (im Vergleich z. B. mit der des ähnlichen Radikals $Fe(CN)_6'''$) dafür Sorge tragen, daß das anodische Potential nicht über das der Sauerstoffentwicklung geht, weil sonst die mit dem komplexen $Mn(CN)_6'''$-Ion im Gleichgewicht befindlichen Cyanionen unter Bildung von NH_3 und CO_2 anodisch oxydiert werden und höhere Manganoxyde ausfallen. Manganicyanide lassen sich ferner durch Einwirkung von Cyanalkalien auf Manganisalze darstellen.

Die Manganidoppelcyanide der Alkalien und der alkalischen Erden bilden mehr oder weniger dunkelrote Kristalle, die mit den entsprechenden Ferriverbindungen isomorph sind. Sie lösen sich in Wasser, doch scheidet sich beim Stehen aus ihren Lösungen allmählich, rascher beim Erwärmen, hydrolytisch gebildetes Mangansesquioxyd ab. In trockenem Zustand halten sich die Salze recht gut. Ihre Lösungen in Cyankaliumlösung werden durch Schwefelwasserstoff oder durch Natriumamalgam zu Manganodoppelcyaniden reduziert.

Kaliummanganicyanid, $K_3Mn(CN)_6$, entsteht beim Stehen der Lösung von $K_4Mn(CN)_6$ an der Luft; rascher beim Kochen und Eindampfen[552, 553, 554]), und ferner aus Cyankalium und Manganiacetat[557]) oder Manganiphosphat[558, 1112]). Beim Eindampfen der tiefroten Lösung erhält man schöne, braunrote, monokline, prismatische Säulen[1036]), mitunter in Länge von mehreren Centimetern. An der Luft bräunen sich die Kristalle. Nach Jul. Meyer[1112a]) wird das Salz beim Durchleiten von Luft durch eine Suspension von Manganocarbonat in konzentrierter KCN-Lösung unter mäßigem Erwärmen und häufigem Schütteln leicht und mit guter Ausbeute gewonnen. Äquivalentleitfähigkeit der Lösung bei 25°[572]):

v	32	64	128	256	512	1024 Liter/$^1/_3$ Mol
Λ	126,3	130,5	134,7	135,3	138	143.

Wegen der Veränderlichkeit der Lösungen sind diese Zahlen nur Näherungswerte. Infolge hydrolytischer Spaltung des Salzes tritt allmählich Abscheidung von Manganioxydhydrat ein. Über das Gleichgewicht der Hydrolyse s. [1112a]).

Bei der Elektrolyse[1113]) von $K_3Mn(CN)_6$ ist das Endprodukt der stufenweise erfolgenden Reduktionsvorgänge an der Kathode $Mn(OH)_2$. Durch kathodische Reduktion bildet sich zunächst $K_4Mn(CN)_6$, das in $KMn(CN)_3$ und KCN zerfällt. Die grüne Verbindung $KMn(CN)_3$ geht bei Anwesenheit von KOH rasch in $Mn(OH)_2$ über.

Natriummanganicyanid, $Na_3Mn(CN)_6$, erhielten Eaton und Fittig[553])

durch Oxydation von Manganocyankalium. Sie beschreiben ein Di- und ein Tetrahydrat.

$Na_3Mn(CN)_6 \cdot 2H_2O$, rote Prismen, dem Kaliumsalz sehr ähnlich.

$Na_3Mn(CN)_6 \cdot 4H_2O$, im auffallenden Licht fast schwarze, im durchfallenden blaßviolette Oktaeder.

Lehmann[1112]) erhielt nach einem andern, über das Manganiacetat führenden Verfahren ebenfalls sowohl rote wie schwarze trikline Kristalle; die ersteren sollen aber $3H_2O$, die andern $5H_2O$ enthalten.

Lithiummanganicyanid entsteht aus $K_3Mn(CN)_6$ und Lithiumchlorid oder -cyanid. Das Salz konnte nicht rein erhalten werden. Mikroskopische Oktaeder[1112]).

Ammoniummanganicyanid, $(NH_4)_3Mn(CN)_6$, bildet sich aus der Auflösung von $K_3Mn(CN)_6$ in 10proz. KCN-Lösung auf Zusatz von Chlorammonium in kleinen dunkelbraunen Oktaedern[1112]).

Calciummanganicyanid, $Ca_3(Mn(CN)_6)_2$, entsteht aus dem Manganosalz durch Luftoxydation. Hellrote Kristallmasse[553]).

Bariummanganicyanid, $Ba_3(Mn(CN)_6)_2$, wird nach Lehmann[1112]) nach der Methode von Eaton und Fittig nur in unreiner Form erhalten.

Die löslichen Manganicyanide geben mit verschiedenen Metallsalzen leicht zersetzliche und verschieden gefärbte Niederschläge.

Mit Zn- und Cd-Salzen . . .	fleischfarben
„ Al-Salzen	„ , gallertartig
„ $Mn^{\cdot\cdot}$-Salzen	orange, $Mn_3(Mn(CN)_6)_2$ [552])
„ $Co^{\cdot\cdot}$-Salzen	rotbraun
„ Pb-, $Cu^{\cdot\cdot}$-, Ni-, Ag-Salzen	grau.

Kaliummanganicyanid, das von KCN ganz befreit ist, liefert mit $FeSO_4$ einen dunkelblauen, an der Luft veränderlichen Niederschlag. Mit Sodalösung erhitzt, gibt dieser eine Lösung von Ferrocyannatrium, während der Rückstand Mangan und Eisen enthält. Nach Straus[558]) wandelt sich dabei das $[Mn^{III}(CN)_6]_2Fe_3^{II}$ in $[Fe^{II}(CN)_6]_2Mn_2^{III}Fe^{II}$ um. Ferrocyanion erweist sich also als beständiger als Manganicyanion.

Manganihydroxyde[1105, 1114]). Ob die braunen Fällungen bei der Hydrolyse der Manganisalze der Zusammensetzung $Mn(OH)_3$ entsprechen, ist nicht bewiesen.

Nach Berthier[1115]) wird Manganihydroxyd, mit etwas hydratischem MnO_2 vermischt, bei der Einwirkung von Chlor auf $MnCO_3$ erhalten. Hermann[1116]) glaubt, das Hydroxyd durch Einleiten von Luft in die NH_4Cl-haltige, ammoniakalische Lösung eines Manganosalzes und Auswaschen des Niederschlages mit verdünnter Essigsäure isoliert zu haben; s. dagegen[1112a]). Nach Gorgeu[319]) entsteht es bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf $MnCO_3$.

Alle diese Niederschläge entsprechen aber, bei 100° getrocknet, der Formel $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ oder halbiert $MnO \cdot OH$.

$Mn_2O_3 \cdot H_2O$ kommt in der Natur als Manganit vor. Analysen des Manganits von West-Gotland s. [1118]), von Ilfeld s. [1119—1121]), von Cheverie s. [1122]), von Langban s. [1123]). Der Manganit bildet eine kristallinische, oft strahlige, stahlgraue, fast schwarze Masse. Er kristallisiert orthorhombisch und ist mit Göthit, Diaspor und vielleicht mit Chrysoberyll isomorph. Sein spezifisches Gewicht ist 4,335 (Rammelsberg), seine Härte 4, die spezifische

Wärme zwischen 20 und 52° 0,176[747]. Gepulvert zeigt das Mineral oft rotbraune Farbe.

Das nach Franke[1105] durch Hydrolyse des Sulfats erhaltene und bei 100° getrocknete Pulver ist mikrokristallinisch und stahlgrau; nur in dichten Massen erscheint es rotbraun. Es ist luftbeständig, und verliert noch bei 120° kein Wasser. Durch Hydrolyse des Kaliummanganicyanids gewonnenes Manganioxydhydrat (Jul. Meyer[1112a]) ist schwarz- bis hellbraun und löst sich in konzentrierten Säuren leicht zu Manganisalzen auf; durch längeres Erhitzen auf 110 bis 115° verliert es fast sein gesamtes Wasser und scheint in Mn_2O_3 überzugehen.

$Mn_2O_3 \cdot H_2O$ löst sich in konzentrierter Weinsäurelösung mit roter Farbe; die Lösung entfärbt sich aber unter Abscheidung von Manganotartrat und Bildung von Ameisensäure und CO_2. Analog verhalten sich Oxalsäure und Äpfelsäure. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ in Manganosalz und hydratisches Mangandioxyd. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich bei 100° ohne Sauerstoffentwickelung unter Bildung von grünem Manganisulfat. In nicht zu verdünnter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte oder bei mäßigem Erwärmen nicht auf, wenn es von Oxydul frei ist; bei Gegenwart von letzterem löst es sich aber schon in der Kälte mit tiefroter Farbe.

Mit schwefliger Säure erhält man Manganosulfat und Dithionat[715]. Beim Erhitzen mit Zink- und Chromsulfit bilden sich die entsprechenden Hydroxyde und Manganosulfat[1125].

Nach Reichardt[1126] soll sich der Luftstickstoff in inniger Berührung mit feuchtem Manganioxydhydrat und bei Gegenwart von Magnesia oder Alkalicarbonaten rasch zu Nitrat oxydieren.

Manganioxyd, Mn_2O_3, „schwarzes Manganoxyd", kommt in der Natur als Braunit vor. Analysen des Braunits von Elgersburg s. [613, 1220], von Marcel s. [1121, 1127], von Jakobsberg s. [1128]. Braunit ist selten rein und enthält oft Baryt und Kieselsäure. In dem Vorkommen solcher Verunreinigungen im natürlichen Braunit sehen manche Autoren einen Hinweis darauf, daß Mn_2O_3 als Manganomanganit, $MnO_2 \cdot MnO$, zu betrachten ist. SiO_2 würde dann MnO_2 und BaO würde MnO z. T. isomorph vertreten. Auch die Tatsache, daß der quadratische Braunit nicht mit dem kristallinischen Eisenoxyd isomorph ist, wird als ein weiterer Beleg für die Auffassung des Braunits als Manganomanganit angeführt.

Der Braunit scheint noch nicht künstlich dargestellt worden zu sein; künstliches Manganioxyd ist im allgemeinen amorph. Nach Lepierre[802] erhält man ein undeutlich kristallisiertes Manganioxyd beim Erhitzen von $MnCO_3$ mit geschmolzenem Kaliumnitrat.

Manganioxyd bildet sich beim Erhitzen von Mangandioxyd an der Luft zwischen 530 und 940°; in reinem Sauerstoff bei 565 bis 1090°[1129]. Ferner aus $Mn(NO_3)_2$, $MnCO_3$, MnC_2O_4 beim Glühen an der Luft. Die vorliegenden Angaben sind bezüglich der Entstehungstemperatur sehr abweichend[82, 600, 1058, 1116, 1130—1133].

Trockenes Manganojodid entzündet sich beim Erhitzen in Sauerstoff und bildet unter Jodentwickelung Manganioxyd. Auch $MnBr_2$ und $MnCl_2$ geben beim Glühen in Sauerstoff Mn_2O_3[610, 1134]. Ferner gibt $MnCl_2$ beim Verreiben mit BaO_2 Manganioxyd. Letzteres bildet sich auch beim Erhitzen von MnO_2 in Wasserstoff zwischen 183 und 203° (Glaser[124]). Auch bei mäßigem

Glühen von MnO_2 in Ammoniakgas bildet sich das Oxyd; bei höherer Temperatur finden andere Zersetzungen statt; mitunter wurde auch die Bildung von nitrosen Dämpfen beobachtet[1136]) (vgl. auch die Beobachtung von Reichardt S. 799).

Braunit ist halbmetallglänzend, braunschwarz; künstliches Manganioxyd schwarz und nur als ganz feines Pulver braun. Spezifisches Gewicht des Braunits 4,75 bis 4,82, des künstlichen Manganioxyds 4,568 bis 4,619 nach Playfair und Joule[614]), 4,325 nach Rammelsberg. Spezifische Wärme des Braunits 0,1620 zwischen 15 und 99°[1137]).

Beim Erhitzen in Wasserstoff beginnt die Reduktion des Manganioxyds bei etwa 230°[124]). Auch durch andere Reduktionsmittel wird es beim Erhitzen in MnO umgewandelt[600, 1138]). Beim Erhitzen für sich an der Luft ist Mn_2O_3 bis 940° vollkommen beständig[1129]). Bei 940° geht es kontinuierlich in Mn_3O_4 über. Bei Erhöhung der Temperatur bis auf 1300° findet dann keine weitere Sauerstoffabgabe mehr statt.

Der Vorgang $Mn_2O_3 \rightleftarrows Mn_3O_4$ hat besonderes Interesse für die analytische Chemie, da das Mangan u. a. als Mn_3O_4 gewichtsanalytisch bestimmt wird. Es erscheint von vornherein nicht ausgeschlossen, daß das bei höherer Temperatur unter Sauerstoffabgabe gebildete Mn_3O_4 beim Erkalten wieder Sauerstoff aufnimmt, da Anzeichen für die Umkehrbarkeit der Dissoziation bestehen. Nach Moissan[82]) hängt die Möglichkeit der Rückoxydation von Mn_3O_4 an der Luft von der Temperatur ab, der das Oxyd bei der Darstellung ausgesetzt war. So gelingt die Umwandlung $Mn_3O_4 \rightarrow Mn_2O_3$ leicht, wenn das Oxyduloxyd durch Reduktion des Dioxyds im H_2-Strome (nach Glaser unter 230°) dargestellt wurde, also bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur als die Reduktion in Luft erfordert. In ähnlichem Sinne sprechen Beobachtungen von Gorgeu[319]). Auch Meyer und Rötgers[1129]) fanden, daß ein durch längeres Glühen im Gebläse dargestelltes Manganoxyduloxyd beim Erkalten an der Luft keinen Sauerstoff wieder aufnimmt. Selbst bei längerem Erhitzen des Mn_3O_4 auf Temperaturen, die im Beständigkeitsbereiche von Mn_2O_3, d. h. zwischen 530 bis 940° liegen, findet nicht die geringste Gewichtszunahme statt. In Sauerstoff von 1 Atmosphäre ist Mn_2O_3 nach Meyer und Rötgers bis 1090° beständig, bei höherem Erhitzen bildet sich Mn_3O_4, das beim Abkühlen im Sauerstoffstrom vollständig wieder in Mn_2O_3 umgewandelt wird. Vgl. auch Schneider[1058]).

Bezüglich der analytischen Bestimmung des Mangans als Mn_3O_4 kann man also sagen, daß ein dem gewünschten Oxydationsgrad genau entsprechendes Oxyd erhalten wird, wenn man lange genug auf eine Temperatur erhitzt, die oberhalb 940° liegt. Eine nachträgliche Wiederaufnahme von Sauerstoff findet dann beim Abkühlen an der Luft nicht mehr statt. Offenbar spielt die Art der Entstehung des Mn_3O_4, seine Oberflächenbeschaffenheit und dergl. für die Möglichkeit einer Rückoxydation eine maßgebende Rolle.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure liefert Manganioxyd MnO_2 und gelöstes Manganosalz[355, 600, 607, 1139]); mit konzentrierter Schwefelsäure Manganisulfat oder bei starkem Erhitzen Sauerstoff und Manganosulfat. Dementsprechend erhält man mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte $MnCl_3$, in der Wärme $Cl_2 + MnCl_2$. Essigsäure ist auf Mn_2O_3 fast ohne Wirkung. Von H_2S wird Mn_2O_3 zu MnS reduziert[619]).

Mn_2O_3 bildet mit vielen anderen Metalloxyden Verbindungen, unter denen diejenige mit MnO besonders wichtig ist.

Manganomanganioxyd, $Mn_2O_3 \cdot MnO = Mn_3O_4$, „Rotes Manganoxyd", Manganoxyduloxyd, wird von manchen Autoren als $2MnO \cdot MnO_2$ aufgefaßt[122, 1105, 1141–1143]); vgl. dagegen[600]). Es kommt in der Natur als Hausmannit vor. Analysen des Hausmannits von Ilfeld s. [1120]), von Ilmenau s. [1121]), von Filipstad s. [613]), von Jakobsberg s. [1144]).

Manganomanganioxyd ist von allen Manganoxyden das beim Erhitzen an der Luft beständigste. Es wird durch Erhitzen der höheren Oxyde auf über 940° (siehe oben) unter Sauerstoffabgabe sowie aus Mn und MnO unter Sauerstoffaufnahme gebildet. Auch alle Salze, die sich beim Erhitzen zersetzen, wie Carbonat, Oxalat und dgl., geben Mn_3O_4[153, 300, 337, 605, 1135, 1138, 1146]). Smith und Heyl[1145]) führten trockenes $MnCl_2$ durch Erhitzen mit HgO in Mn_3O_4 über. Über die Bildung von Mn_3O_4 aus Mn_2O_3 durch Reduktion mit Wasserstoff siehe S. 627 u. [124]). Nach den angeführten Methoden erhält man amorphes Mn_3O_4.

In kristallinischer Form wird es erhalten:

a) In der Form des Hausmannits, d. h. tetragonal 1. durch Glühen der amorphen Modifikation im HCl-Strom[612]); 2. beim Erhitzen von Manganoammoniumchlorid oder einem Gemenge eines Manganoxyds mit Chlorammonium an der Luft[513]); 3. beim starken Glühen eines Gemenges von $MnSO_4$ und K_2SO_4 oder von $MnCl_2$ in Wasserdampf[1147, 1148]); 4. beim Erhitzen von amorphem Mn_3O_4 in geschmolzenem Borax[1149]).

b) In der Form des Magnetits, d. h. in regulären Oktaedern 1. aus Mn_2O_3 oder besser aus MnO_2 bei Weißglut (Sidot[1150])); 2. beim Rösten von MnO mit $CaCl_2$[1151]); 3. durch Zusammenschmelzen von Mn_3O_4 mit Glas, indem dieses einen Teil des aufgenommenen Mn_3O_4 beim Erkalten in Kristallen ausscheidet[1152]).

Amorphes Mn_3O_4 kann hellgelb, rotbraun, zimtbraun, schwarz sein und je nach der Darstellung verschiedenes Aussehen zeigen. Ob das kristallisierte Oxyd dimorph ist, ist noch nicht ganz aufgeklärt. Gorgeu[1146]) bestreitet, daß die nach Sidot[1150]) erhaltenen Kristalle regulär seien; nach ihm sind sie tetragonal.

Hausmannit ist braunschwarz, halbmetallglänzend und liefert ein braunes Pulver. Sein spezifisches Gewicht ist nach Rammelsberg 4,856, nach Dana 4,72. Künstlich dargestelltes Mn_3O_4 hat ein niederes spezifisches Gewicht, nämlich 4,653 bis 4,748 (Clarke). Die spezifische magnetische Empfindlichkeit[1153]) ist $74{,}3 \cdot 10^6$, die molekulare somit $17014 \cdot 10^6$. Für die Bildungswärme des Manganoxyduloxyds liegen zwei gut miteinander übereinstimmende Bestimmungen vor: $3Mn + 2O_2 \rightarrow Mn_3O_4 + 328000$ cal (Le Chatelier[212])), $+ 329000 \pm 740$ cal (Ruff und Gersten[207a])).

Über den Übergang von Mn_3O_4 in Mn_2O_3 und die Reduktion von Mn_3O_4 zu MnO beim Erhitzen in Wasserstoff siehe S. 627, 800 u. [124, 605, 1138]). Mn_3O_4 wird auch durch Kobalt bei etwa 400° zu MnO reduziert[114]). Beim Erhitzen mit Schwefel im Wasserstoffstrom bildet sich MnS, ebenso beim Schmelzen mit KCNS[632]). Erhitzen mit NH_4Cl bei Luftabschluß liefert $MnCl_2$. Das Verhalten gegen Säuren gleicht dem von Mn_2O_3. Beim Erwärmen mit einer NH_4Cl-Lösung geht MnO in Lösung, und Mn_2O_3 bleibt zurück. Beim Schmelzen mit einer Mischung von Alkalinitrat und -carbonat bildet sich nach Wagner[1154]) Mn_2O_3 unter Entweichen von NO.

Hydratisches Manganoxyduloxyd. Ob Mn_3O_4 definierte Hydrate liefert, ist noch nicht genügend aufgeklärt. Beim Fällen von Lösungen, die

Mangano- und Manganisalze enthalten, mit Alkalien oder bei der Oxydation von ammoniakalischen Manganosalzlösungen durch Luftsauerstoff, durch Mangandioxyd oder Permanganat wird wasserhaltiges Manganoxyduloxyd erhalten; aber der Wassergehalt dieser Fällungen ist ein wechselnder, oft sogar auch der Gehalt an aktivem Sauerstoff[319, 321, 322, 1116, 1141, 1155–1157].

Christensen[1158], der sich des Manganoxyduloxydhydrates bei der Darstellung von Manganisalzen bediente, gibt folgende Vorschrift für die Darstellung: 250 g wasserfreies Manganochlorid werden in viel Wasser gelöst, mit 200 g sublimiertem Salmiak versetzt und unter Umrühren Ammoniak im Überschuß zugegeben. Dann wird die Lösung erwärmt und Mangandioxydhydrat (aus $KMnO_4$-Lösung und essigsaurer $Mn(CH_3CO_2)_2$-Lösung erhalten) in kleinen Anteilen zugesetzt. Die dunkle Farbe des entstehenden Niederschlages geht allmählich in eine zimtbraune über. Die Farbe des hydratischen Manganoxyduloxyds kann aber je nach der Darstellung auch gelbbraun, rotbraun bis schokoladebraun sein.

Gegenüber Säuren verhält es sich wie das wasserfreie Oxyd.

Verbindungen von Mn_2O_3 mit anderen Oxyden. Man kennt eine ganze Reihe von quadratisch kristallisierenden Verbindungen des Spinell-Typus $R_2O_3 \cdot RO$, die sich vom Mn_2O_3 ableiten und dem Hausmannit analog sind, sowie andere ähnliche Verbindungen, in denen man dem Mn_2O_3 die Rolle des Säureanhydrids zuschreiben kann. Einige von ihnen seien im folgenden angeführt.

$(Mg, Mn)O \cdot Mn_2O_3$. Gorgeu[1160].

$ZnO \cdot Mn_2O_3$ (Gorgeu[1160]) kommt als Hetaerolit bei Stirling (New Jersey) vor. Spezifisches Gewicht 4,933[1161].

$ZnO \cdot Mn_2O_3 \cdot xH_2O$. Divers[1162].

$CoO \cdot Mn_2O_3$, $CdO \cdot Mn_2O_3$ und $NiO \cdot Mn_2O_3$ wurden in Mischung mit $Mn_2O_3 \cdot MnO$ erhalten[1160].

$2CuO \cdot Mn_2O_3$ und $3CuO \cdot Mn_2O_3$[1163].

$Ag_2O \cdot Mn_2O_3$[150, 151] wird auch als ein Gemisch von Silber und Mangandioxyd betrachtet.

$Ag_2O \cdot 2AgO \cdot Mn_2O_3$ (?) wird von Rose angegeben[151].

Manganomanganisulfid, Mn_3S_4, entsteht aus Rhodonit bei Rotglut in einer CS_2-Atmosphäre[206]. Es hat halbmetallisches Aussehen, läßt sich leicht pulvern und wird durch kaltes Wasser langsam, durch heißes rasch unter H_2S-Entwicklung zersetzt.

Manganijodat. Behandelt man nach Berg[1165] hydratisches Mangandioxyd mit Jodsäurelösung bei Gegenwart von Manganojodat, so erhält man ein Pulver von mikroskopischen Nädelchen, welches je nach der Korngröße graulila oder braunviolett ist. Berg faßt das Salz allerdings als $M^{II}(Mn^{IV}(JO_3)_6)$ auf, doch ist es äußerlich von den Doppeljodaten des vierwertigen Mangans verschieden und daher wohl als Manganijodat, $Mn^{III}(JO_3)_3$, anzusehen.

Manganiperjodsäure und deren Salze. Rammelsberg behauptete[344], daß eine Manganiverbindung der Überjodsäure nicht existiere. Price fand dagegen, daß die Verbindungen $H_2Mn_2J_2O_{11}$, $K_2Mn_2J_2O_{11}$ und $Na_2Mn_2J_2O_{11}$ sehr leicht darzustellen sind. Sie bilden sich als außerordent-

lich feine Niederschläge, wenn man eine Lösung von Manganosulfat oder -nitrat bei Gegenwart von viel verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure mit einer schwefelsauren oder salpetersauren Lösung von Überjodsäure, Kalium- oder Natriumperjodat versetzt. Die Niederschläge fallen in der Kälte erst nach einiger Zeit, rasch bei etwa 45°. Die Salze sind schön hellrosa und ähneln einander; sie sind bei Abwesenheit von reduzierenden Stoffen sehr beständig und können mit Wasser, verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure gekocht werden, ohne sichtbare Veränderung zu erleiden.

Manganisulfat, $Mn_2(SO_4)_3$. Weder wasserfreies noch hydratisches Manganioxyd lösen sich in mäßig konzentrierter Schwefelsäure auf. Ist aber Manganoxydul zugegen, so erfolgt rasche Auflösung, auch in der Kälte, unter Bildung von roten Manganisulfatlösungen[1114, 1167]). Über Bildung von Manganisulfat in Lösung durch Oxydation von $MnSO_4$ mittels Ozon, siehe S. 686[325]).

Um festes Manganisulfat zu erhalten, verreibt man nach Carius[1114]) künstliches Mangandioxyd mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei und erhitzt diesen allmählich bis zum Aufhören der Sauerstoffentwickelung auf 110°, dann bis 138°. Man breitet die so erhaltene, tief dunkelgrüne und dünnflüssige Masse auf porösen Platten aus, um die Schwefelsäure abzusaugen, verreibt den trockenen Rückstand in einem erwärmten Mörser mit konzentrierter Salpetersäure, die von Stickoxyden frei ist, saugt die Säure ab und wiederholt dies sechs- bis achtmal. Zuletzt wird die Salpetersäure im Ölbad bei 150° verjagt. Das Manganisulfat bleibt dann als grüne Masse zurück. In derselben Weise läßt sich auch Mn_2O_3 in Manganisulfat überführen. Nach Franke[1105]) erwärmt man 8 g $KMnO_4$ mit 100 ccm konzentrierter H_2SO_4 allmählich unter Umrühren. Das sich zuerst abscheidende Übermangansäureanhydrid löst sich wieder auf, und bei 70° scheidet sich unter Sauerstoffentwickelung die kristallinische rote Verbindung $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ ab. Bei stärkerem Erhitzen geht diese in grünes Manganisulfat über. Die überschüssige Schwefelsäure wird abgesaugt, das Salz auf einer porösen Platte getrocknet und durch Erwärmen vom letzten Rest der Säure befreit.

Manganisulfat ist äußerst hygroskopisch. Kleinere Mengen zerfließen zu einer zähen, violetten und klaren Flüssigkeit, die bald durch Ausscheidung von Manganihydroxyd oder manganiger Säure bräunlich trübe wird. Größere Mengen zerfließen nicht, werden aber schwarz, backen zusammen und werden schließlich braun. In trockener Atmosphäre hält sich das Salz aber ganz gut.

Mit wenig Wasser erhält man eine rotbraune Lösung, die sich bald unter Abscheidung von Manganihydroxyd zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure ist Manganisulfat sehr wenig löslich, die Säure färbt sich nur blaßviolett. Auch in konzentrierter Salpetersäure ist das Salz kaum löslich. In konzentrierter Salzsäure löst es sich in der Kälte mit brauner Farbe; die Lösung gibt beim Erwärmen Chlor ab.

Lösungen von Manganisulfat in verdünnter Schwefelsäure kann man u. a. durch Elektrolyse schwefelsaurer Lösungen von $MnSO_4$ (siehe S. 690 u. 741) erhalten.

Mit viel konzentrierter Schwefelsäure und wenig Wasser behandelt, wird das grüne Salz braunrot; in der älteren Literatur wird diese rote Verbindung als ein basisches Salz (!) angesehen.

Für sich erhitzt, erleidet Manganisulfat bis 160° keine Zersetzung; bei höherer Temperatur liefert es $MnSO_4$.

$Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 4H_2O = MnH(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Bei der Darstellung des Manganisulfats nach dem Frankeschen Verfahren erhält man dieses saure Salz als Zwischenprodukt in roten Kristallen. Will man es für sich gewinnen, so darf man beim Erhitzen der Reaktionmasse nicht über 100° gehen. Die Verbindung scheidet sich dann beim Erkalten ab.

Dasselbe Salz wurde auch bei der Elektrolyse von $MnSO_4$-Lösungen von Frei[382]) und von Chilesotti[388]) erhalten. Nach letzterem wird eine etwa 4 proz. Lösung von $MnSO_4$ in H_2SO_4 von 45° Bé bei 60° mit Platinanode und einer Stromdichte von 4 Amp./qdm elektrolysiert. Die anodische Flüssigkeit wird von der Platinkathode durch eine Pukallzelle getrennt und während der Elektrolyse gerührt. Man unterbricht die Elektrolyse, wenn die Lösung anfängt gelbbraun zu werden und die Titration zeigt, daß eine kleine Menge Mangan schon in die vierwertige Form übergeführt ist. Nach einigen Tagen scheidet sich der größte Teil des Salzes in glänzenden Blättchen ab. Mitunter wurden so auch kristallinische Abscheidungen erhalten, die besser auf die Formel eines Oktohydrats stimmen.

$Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O = MnH(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ wurde zuerst von Frémy[1168]) erhalten. Es wird vielfach als Doppelsalz des vier- und zweiwertigen Mangansulfats $Mn^{IV}(SO_4)_2 \cdot Mn^{II}(SO_4) \cdot 9H_2O$ betrachtet. Diese Auffassung hat aber wenig für sich, denn das Oxydationspotential von $Mn(SO_4)_2$-Lösungen liegt demjenigen der Permanganatlösungen nahe; Mn^{IV} müßte also wie Permanganat mit Mn^{II} in Oxydations-Reduktions-Reaktion treten. Frémy erhielt das Salz durch Vermischen einer konzentrierten $MnSO_4$-Lösung mit überschüssiger $Mn(SO_4)_2$-Lösung. Später wurde es von Christensen aus Manganiacetat oder -phosphat durch Zusatz von Schwefelsäure dargestellt.

Das Salz bildet zerfließliche, hexagonale Tafeln, die sich in mäßig verdünnter Schwefelsäure mit rosenroter Farbe lösen. Der mit Alkalien entstehende Niederschlag soll an Ammoniumsalze Manganoxydul abgeben.

Elektrolytische Potentiale schwefelsaurer Lösungen von Mangano-Manganisulfat und von Mangani-Mangandioxydsulfat (Chilesotti[388])).

Die Ketten, die zur Messung gelangten, waren vom Typus

$Pt \mid$ Lösung $Mn^{III} + Mn^{II} \mid 2n\, H_2SO_4,\ Hg_2SO_4 \mid Hg$ und

$Pt \mid$ Lösung $Mn^{IV} + Mn^{III} \mid 2n\, H_2SO_4,\ Hg_2SO_4 \mid Hg$.

Die Mn^{IV}- und Mn^{III}-haltigen Lösungen wurden durch Elektrolyse von Manganosulfat dargestellt. Sie enthielten in allen Fällen einen hohen Überschuß von freier Schwefelsäure. Infolgedessen ist es sehr schwierig, aus den analytischen Konzentrationen von Mn^{IV}, Mn^{III} und Mn^{II} Schlüsse bezüglich der Ionenkonzentrationen $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$ zu ziehen. Um aus den direkt gemessenen EMK-Werten E wenigstens schätzungsweise die normalen Oxydationspotentiale zu berechnen, wurden $\frac{[Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]}{[Mn^{\cdot\cdot\cdot}]}$ und $\frac{[Mn^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Mn^{\cdot\cdot}]}$ durch $\frac{[Mn^{IV}]}{[Mn^{III}]}$ und $\frac{[Mn^{III}]}{[Mn^{II}]}$ ersetzt. Das auf den Wasserstoffnullpunkt bezogene Potential der Quecksilbersulfat-Elektrode wurde + 0,676 Volt gesetzt und die normalen Oxydationspotentiale nach

$$_0\varepsilon_h = E + 0{,}676 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Mn^{III}]}{[Mn^{II}]} \text{ und}$$

$$_0\varepsilon'_h = E' + 0{,}676 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Mn^{IV}]}{[Mn^{III}]}$$

berechnet. Dabei wurden die Potentialsprünge an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten in den gemessenen Ketten vernachlässigt.

Als Beispiel möge eine bei 25⁰ ausgeführte Messungsreihe unverkürzt wiedergegeben werden:

Potentiale von Mn^{III}-Mn^{II}-Lösungen bei 25⁰.

Gesamtmangankonzentration 0,1121 n.
Schwefelsäurekonzentration 16,5 n.

Verhältnis $[Mn^{III}]/[Mn^{II}]$	E Volt	$_0\varepsilon_h$ Volt	
0,0827	0,7806	+ 1,5206	
0,1222	0,7903	+ 1,5202	
0,2305	0,8038	+ 1,5205	
0,2730	0,8092	+ 1,5210	Mittel
0,4175	0,8223	+ 1,5207	+ 1,5209
0,7453	0,8367	+ 1,5202	
1,242	0,8515	+ 1,5219	
2,236	0,8671	+ 1,5224	
26,98	0,9443	+ 1,529	

Bei konstanter H_2SO_4- und Gesamt-Mn-Konzentration ergeben sich also für $_0\varepsilon_h$ ziemlich konstante Werte.

Die Mehrzahl der ausgeführten Messungen ist im folgenden kurz zusammengefaßt.

Einfluß der Mangankonzentration.

16,5 n H_2SO_4 bei 63⁰.

g-At Mn im Liter	$\frac{[Mn^{III}]}{[Mn^{II}]}$	$_0\varepsilon_h$ (im Mittel) Volt
0,1121	0,0998 bis 1,500	+ 1,559
0,1658	0,0922 bis 1,131	+ 1,556

Einfluß der Temperatur.

0,1121 g-At. Mn im Liter, 16,5 n H_2SO_4.

t	$\frac{[Mn^{III}]}{[Mn^{II}]}$	$_0\varepsilon_h$ (im Mittel) Volt
63⁰	0,0998 bis 1,500	+ 1,559
50⁰	0,0891 „ 4,602	+ 1,547
25⁰	0,0827 „ 2,236	+ 1,521

Einfluß der Acidität bei 50⁰.

0,1121 g-At. Mn im Liter.

Acidität	$\frac{[Mn^{III}]}{[Mn^{II}]}$	$_0\varepsilon_h$ (im Mittel) Volt
18,3 n H_2SO_4	0,0894 bis 1,859	+ 1,5677
16,5 „ „	0,0891 „ 4,602	+ 1,5467
12,5 „ „	0,170 „ 4,280	+ 1,5251

Man wird also das Normalpotential $\varepsilon_{Mn^{\cdots} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot}}$, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode zu rund

$$\varepsilon_{Mn^{\cdots} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot}} = +1{,}55 \text{ Volt}$$

setzen können.

Ähnliche Messungen wurden an Mn^{IV}-Mn^{III}-Gemischen ausgeführt.

Potentiale von Mn^{IV}-Mn^{III}-Lösungen bei 25°.
Gesamtmangankonzentration 0,1121 n.
Schwefelsäurekonzentration 16,5 n.

Verhältnis $[Mn^{IV}]/[Mn^{III}]$	E' Volt	$_0\varepsilon'_h$ Volt	
0,1428	0,9539	+ 1,679	
0,2337	0,9510	+ 1,6643	
0,2552	0,9572	+ 1,662	
0,3157	0,9595	+ 1,6651	
0,6816	0,9691	+ 1,6549	Mittel + 1,654
1,415	0,9861	+ 1,6522	
1,703	0,9920	+ 1,6543	

Die Mehrzahl der ausgeführten Messungen ist in der folgenden Tabelle kurz zusammengefaßt:

0,1121 g-At. Mn im Liter, 16,5 n H_2SO_4.

t°	$\frac{[Mn^{IV}]}{[Mn^{III}]}$	$_0\varepsilon'_h$ (im Mittel) Volt
63°	0,9325 bis 5,494	+ 1,677
50°	0,9244 „ 2,436	+ 1,670
25°	0,6816 „ 1,703	+ 1,654

Man wird also $\varepsilon_{Mn^{\cdots\cdot} \rightarrow Mn^{\cdots}}$ = etwa + 1,65 Volt setzen können.

Die Höhe der Potentiale, welche den Übergängen $Mn^{::} \rightarrow Mn^{\cdots}$ und $Mn^{\cdots} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot}$ entsprechen, läßt die energischen Oxydationswirkungen elektrolytisch oxydierter Lösungen von Manganosalzen verständlich erscheinen.

Doppelsalze des Manganisulfats. $K_2SO_4 \cdot Mn_2(SO_4)_3 = KMn(SO_4)_2$, das Anhydrid des Mangankaliumalauns (s. w. u.), erhielt Franke[1105]) aus der grünen Mutterlauge des sauren Manganisulfats (vgl. S. 803) auf Zusatz von etwas Wasser und Behandeln mit $KMnO_4$ unter Erwärmen.

Meyer und Best[544]) fügten zu der Lösung, die sie aus $KMnO_4$ und Eisessig erhielten (siehe bei K_2MnCl_5), unter Kühlung konzentrierte Schwefelsäure in kleinen Anteilen hinzu, bis der anfänglich gebildete Niederschlag wieder in Lösung ging. Aus der Lösung schied sich dann bei kurzem Kochen das Doppelsalz ab. Die abgesaugten Kristalle wurden mit Eisessig und Äther gewaschen.

Das Salz löst sich in konzentrierter H_2SO_4 mit violetter, in etwas verdünnter mit roter und in noch verdünnterer mit brauner Farbe auf. Letztere Lösung scheidet allmählich einen braunen Niederschlag aus und enthält vielleicht kolloidales Manganihydroxyd.

$(NH_4)_2SO_4 \cdot Mn_2(SO_4)_3 = NH_4Mn(SO_4)_2$, das Anhydrid des Manganammoniumalauns (s. w. u.)[802]), wird aus dem Doppelsalz $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2MnSO_4$

durch Behandeln mit einer Mischung gleicher Teile konzentrierter H_2SO_4 und HNO_3 in der Wärme in braunvioletten, hexagonalen Kristallen vom spezifischen Gewicht 2,40 bei 11⁰ erhalten. Das Salz ist in konzentrierter H_2SO_4 schwer löslich; in verdünnter H_2SO_4 löst es sich mit violetter Farbe; durch Wasser wird es zersetzt.

In der Verbindung kann ein Teil des Mangans durch Eisen, Aluminium, Chrom, ein Teil des Ammoniums durch Natrium, Kalium, Thallium isomorph vertreten werden.

Meyer und Best[544]) konnten bei Versuchen, das Salz in analoger Weise wie das Kaliumsalz darzustellen, keine Verbindung von konstanter Zusammensetzung erhalten.

Alaune des Mangans[600, 1067]). Bereits Mitscherlich[1169]) glaubte den Kalium- und den Ammoniumalaun des Mangans dargestellt zu haben, doch sind seine Angaben nach Feststellungen von Christensen[1158]) sicher unrichtig. Dieser erhielt nach dem Verfahren von Mitscherlich nur dunkle Kristalle, die annähernd der Formel $NH_4Mn(SO_4)_2 \cdot 4$ bis $5H_2O$ entsprachen. Gerade die von Mitscherlich angeführten Alaune sind nach den Feststellungen von Christensen nur bei recht tiefen Temperaturen aus sauren Manganisulfatlösungen in fester Form zu erhalten, wovon Mitscherlich nichts erwähnt. Durch Wasser werden die Alaune, wie alle übrigen Manganisalze, vollständig zersetzt.

Mangancäsiumalaun, $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, wurde (entgegen Angaben von Howe und O'Neal[1170])) zuerst von Piccini[381, 1171]) erhalten. Zur Darstellung wurden gleiche Teile Manganosulfat ($MnSO_4 \cdot 7H_2O$) und Cäsiumsulfat in der 15fachen Menge 25proz. Schwefelsäure gelöst und in einem Platintiegel als Anode bei 0 bis 15⁰ der Elektrolyse unterworfen. Die Kathodenflüssigkeit, die aus der gleichen Schwefelsäurelösung bestand, wurde durch ein Pergamentdiaphragma abgetrennt. Man erhielt so ein korallenrotes, kristallinisches Pulver von großer Reinheit. Um größere Kristalle zu erhalten, elektrolysierte man erst das Manganosulfat (1 g in 10 ccm der H_2SO_4) bis zur völligen Umwandlung in $Mn_2(SO_4)_3$, goß erst dann die Cs_2SO_4-Lösung (1 g Salz in 5 ccm der H_2SO_4) hinzu und ließ bei 5 bis 10⁰ langsam kristallisieren.

Bequemer wohl erhält man nach Christensen[1158]) das Doppelsalz durch Vermischen der Lösungen von Manganiacetat und Cs_2SO_4 in verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 : 3 Vol. H_2O) und Kristallisation bei niederer Temperatur (0 bis 5⁰). Auch eine Lösung von Mn_2O_3 in H_2SO_4 liefert mit Cs_2SO_4 den Alaun. Man kann die Bildung dieses Doppelsalzes leicht demonstrieren, indem man eine schwefelsaure Lösung von $Mn(CH_3CO_2)_3$ und Cs_2SO_4 in einer Pt-Schale in feste Kohlensäure stellt; im Laufe weniger Minuten beginnt eine reichliche Ausscheidung von feinen korallenroten Kristallen.

In fein kristallisiertem Zustand ist der Cäsiummanganalaun korallenrot, in größeren (etwa 1 mm), meßbaren Kristallen fast granatrot. Die Kristalle sind regulär, pentagonal-hemiedrisch, durchsichtig und besitzen für rotes Licht einen Brechungsexponenten von 1,4466 bis 1,4793.

Mit Wasser zersetzen sich die Kristalle unter $Mn(OH)_3$-Abscheidung, in kalter Salzsäure lösen sie sich mit brauner, in verdünnter H_2SO_4 mit weinroter, in stärkerer Schwefelsäure mit violettroter Farbe. Nach Piccini schmelzen sie bereits bei etwa 40⁰ in ihrem Kristallwasser, doch beginnen sie schon etwas unterhalb dieser Temperatur sich zu spalten, indem sich die

korallenrote Farbe verändert. Im trockenen, gut verschlossenen und gefüllten Glas hält sich der Cäsiummanganalaun bei gewöhnlicher Temperatur ganz gut, nicht aber an der Luft.

Manganrubidiumalaun, $RbMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, wurde von Christensen[1158]) in ähnlicher Weise, wie der Cäsiumalaun dargestellt, doch scheidet er sich erst aus der Lösung aus, wenn sie auf etwa —25° abgekühlt wird; die Mutterlauge muß durch ein gekühltes Filter abgesaugt werden, denn das nasse korallenrote Kristallpulver schmilzt, bei gewöhnlicher Temperatur auf einer porösen Tonplatte ausgebreitet, sogleich und löst sich in der anhaftenden Säure auf. Die von der Mutterlauge abgetrennten Kristalle werden zweckmäßig bei tiefer Temperatur auf einer Tonplatte getrocknet.

Der Rubidiummanganalaun gleicht im Aussehen der Cäsiumverbindung; er gibt bei gewöhnlicher Temperatur (18 bis 20°) sein Kristallwasser schnell ab.

Mangankaliumalaun und Manganammoniumalaun lassen sich bei sehr niederer Temperatur nach der Methode von Christensen darstellen, konnten aber nicht unzersetzt der Analyse unterworfen werden. Sie schmelzen schon bei sehr tiefer Temperatur in ihrem Kristallwasser. Das Ammoniumsalz scheint etwas beständiger zu sein als das Kaliumsalz. Sie gleichen im Aussehen dem Cs- und dem Rb-Alaun.

Nach Christensen[1172]) rührt die violette oder amethystene Farbe des Eisenammoniumalauns von einem Gehalt an Mangan her. 0,0077 Proz. Mn sind schon genügend, dem an sich farblosen Eisenalaun deutliche Amethystfarbe zu geben.

Auch ein Thalliummanganalaun wird erhalten.

$K_2SeO_4 \cdot Mn_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ bildet oktaederförmige Kristalle[353]).

Verbindungen des Manganisulfates mit Sulfaten dreiwertiger Metalle. a) Mit Aluminiumsulfat. $Mn_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2(SO_4)_3$[813, 815]). Zur Darstellung werden 2 Mol $MnSO_4$ und 1 Mol $Al_2(SO_4)_3$ in möglichst wenig Wasser gelöst, mit einem großen Überschuß von konzentrierter H_2SO_4 auf 250° erhitzt und bei dieser Temperatur vorsichtig in kleinen Anteilen mit einer Mischung gleicher Teile von konzentrierter H_2SO_4 und HNO_3 versetzt. Aus der violetten Flüssigkeit fällt das Salz nach kurzer Zeit als sandiger, kristallinischer, schön blauer Niederschlag. Es ist in Wasser schwerlöslich, wird aber von ihm zersetzt.

b) Mit Ferrisulfat. $Mn_2(SO_4)_3 \cdot Fe_2(SO_4)_3$. Ersetzt man bei der Darstellung des vorigen Salzes das Aluminiumsulfat durch 2 Mol Eisensulfat, so tritt bei 160° die Abscheidung eines zuerst hellgelben, schön kristallinischen Salzes ein, welches bei weiterem Erhitzen und Behandeln mit Salpeterschwefelsäuremischung dunkelgrau wird. Das hellgelbe Salz ist $2MnSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4$, das dunkelgrüne $Mn_2(SO_4)_3 \cdot Fe_2(SO_4)_3$. Dieses mikrokristallinische Salz ist in kaltem Wasser schwerlöslich und wird durch warmes Wasser zersetzt.

c) Mit Chromisulfat. $Mn_2(SO_4)_3 \cdot Cr_2(SO_4)_3$, entsteht bei der Oxydation von Manganosulfat mit Chromsäure bei Anwesenheit von H_2SO_4 als dunkelgelber, kristallinischer Niederschlag.

Manganiselenite. Langier[826]) erhielt bei der Reaktion zwischen SeO_2 und MnO_2 Selenite des dreiwertigen Mangans, die aber, wie Marino und Squintani[1173]) gezeigt haben, erst durch Zersetzung aus primär gebildetem Mn^{IV}-Selenit, $Mn(SeO_3)_2$, entstehen.

$Mn_2O_3 \cdot 2SeO_2 = Mn_2Se_2O_7$ bildet sich in Form von grünen Prismen, wenn gefälltes Mangandioxyd mit einer konzentrierten Lösung von 2 Mol SeO_2 im zugeschmolzenen Rohr sechs Stunden lang auf 140° erhitzt wird. Es ist in Wasser, Salpeter- und Schwefelsäure schwerlöslich. Bei 600° gibt es noch kein SeO_2 ab.

$Mn_2O_3 \cdot 3SeO_2 \cdot 5H_2O$ wird erhalten, wenn das obige Salz genügend lange mit einer Lösung von seleniger Säure in Berührung steht. Rote, gut kristallisierte Verbindung, die bei 200° alles Wasser verliert und bei 600° unter SeO_2-Abgabe wieder in $Mn_2O_3 \cdot 2SeO_2$ übergeht.

$Mn_2O_3 \cdot 4SeO_2$ wird beim Erhitzen von hydratischem Mangandioxyd mit einer Lösung von 5 Mol SeO_2 im geschlossenen Rohr auf 140° erhalten. Die Verbindung ist orangegelb bis rot und praktisch unlöslich in Wasser, kalter konzentrierter HNO_3 und H_2SO_4. Beim Erhitzen für sich auf 600° geht sie in $MnSeO_4$ über; beim Erhitzen mit Wasser auf 140° bildet sich $Mn_2O_3 \cdot 2SeO_2$.

Manganiphosphate. Manganiorthophosphat, $MnPO_4 \cdot 2H_2O$, bildet sich beim Erhitzen von Manganiacetat mit Orthophosphorsäure[600]) als grünlichgrauer Niederschlag oder beim Versetzen einer heißen Lösung von Orthophosphorsäure in der dreifachen Wassermenge mit konzentrierter Manganonitratlösung. Christensen[1067]) erhielt das Salz auch durch Oxydation von $MnSO_4$-Lösung bei Gegenwart von H_3PO_4 und Essigsäure vermittelst $KMnO_4$ bei 100°. Unterläßt man das Erwärmen, so erhält man nach Zusatz von Permanganat eine violettrote, klare Lösung, die erst nach vielstündigem Stehen unter allmählicher Entfärbung einen schmutziggrünen Niederschlag von $MnPO_4 \cdot H_2O$ abscheidet. Diese violettrote Lösung enthält entweder ein anderes Manganiphosphat, das allmählich in der Kälte, rascher beim Erwärmen in das schwerlösliche Orthophosphat übergeht, oder eine labile und daher leichter lösliche Form des letzteren[1174]). Es liegt also eine ähnliche Erscheinung vor, wie sie bei der Fällung von $Mn(OH)_2$ und $MnCO_3$ beobachtet wird (siehe S. 717 und 773). Genau dieselben Erscheinungen treten auch auf, wenn man an Stelle des Kaliumpermanganats ein anderes Oxydationsmittel, etwa Persulfat, verwendet. Vielleicht war auch der von Laspeyres[1175]) aus der Lösung von MnO_2 in sirupdicker Phosphorsäure mit Wasser erhaltene Stoff, ein feines grünlichgraues Pulver, nichts anderes als Manganiphosphat.

Manganiphosphat ist in Wasser praktisch unlöslich und wird von verdünnter HNO_3 und H_2SO_4 auch beim Kochen noch nicht zersetzt, liefert aber mit HCl Chlor. In konzentrierter H_2SO_4 löst es sich beim Erhitzen unter Bildung einer violetten Lösung, aus der sich das saure Manganisulfat von Frémy abscheidet. Es löst sich auch in bei 110° geschmolzener Orthophosphorsäure mit violetter Farbe. Beim Erhitzen dieser Schmelze auf 170 bis 180° fällt ein lilafarbener Niederschlag aus, der wahrscheinlich $MnHP_2O_7$ ist; bei stärkerem Erhitzen auf dem Sandbad (bei etwa 220°) erhält man sechsseitige Tafeln oder tafelförmige Rhomboeder, die in der Wärme amethystfarben, in kaltem Zustande dunkelrubinrot, stark glänzend und doppeltbrechend sind. Dieses Phosphat ist nicht genau untersucht worden, ist aber möglicherweise mit dem Manganimetaphosphat von Schjerning[938]) identisch.

Beim Glühen geht Manganiorthophosphat in $Mn_2P_2O_7$ über.

Mn_2O_3 oder MnO_2 liefern, mit sirupöser Phosphorsäure erhitzt, eine in der Hitze blaue, nach dem Erkalten purpurfarbene Schmelze; diese gibt mit

Wasser eine saure Lösung von Manganiphosphat, die wie eine $KMnO_4$-Lösung aussieht und selbst in der Siedehitze haltbar ist[1116, 1176, 1177]).

Manganimetaphosphat, $Mn(PO_3)_3$. Zur Darstellung trägt man so viel Manganiorthophosphat in geschmolzene, auf etwa 230° erhitzte Phosphorsäure ein, als sich leicht löst; die Schmelze wird bei 350° eingedickt, in kleinen Anteilen in kaltes Wasser eingetragen und einige Stunden stehen gelassen (Schjerning[938]). Nach Auger[1178]) mischt man 200 g P_2O_5 und 100 g hydratisches MnO_2, wobei sich unter Selbsterwärmung eine blaue Masse bildet; diese wird so lange erhitzt, bis sie erhärtet und darauf mit Wasser ausgezogen. Man erhält so ein schön rotes, kristallinisches Pulver.

Das Salz ist in Wasser praktisch unlöslich und gegen Säuren beständig; es wird durch Alkalien zersetzt.

Gmelin hat ein violettes Manganimetaphosphat aus Mn_3O_4, Mn_2O_3, MnO_2 und Phosphorsäure dargestellt, dem nach Hermann[1116]) die Formel $Mn(PO_3)_3 \cdot H_2O$ zukommen soll; Barbier[1179]) erhielt nach der Vorschrift Gmelins ein pfirsichblütenfarbenes Pulver, dem er die Formel $Mn(PO_3)_3$ zuschrieb. Ob dieser Stoff mit dem Manganimetaphosphat von Schjerning und Auger identisch ist, kann man nicht ohne weiteres sagen.

Manganipyrophosphat. Die älteren Angaben von Barreswill[1177]), Gmelin, Rose[1081]), v. Kobell[1176]), Laspeyres[1175]), Hermann[1116]) beziehen sich auf eine violette Verbindung $Mn_4(P_2O_7)_3 \cdot 8H_2O$. Auger[1178]) erhielt dagegen ein Pyrophosphat mit 14 Molen Wasser. 30 g Manganonitrat wurden in 100 g einer H_3PO_4-Lösung von 60° Bé auf 210° erhitzt und die Lösung bei 60 bis 70° mit dem halben Volumen Alkohol versetzt. Es schieden sich chamoisfarbene Lamellen aus, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter, in verdünnter mit roter Farbe lösten. Aus der ursprünglich violetten Lösung in H_3PO_4 setzt sich allmählich unter Entfärbung der Lösung eine graugrüne Fällung ab, die wahrscheinlich aus Manganiorthophosphat besteht.

Das Salz verliert bei 185° 10 Mol H_2O, die vier andern bei 440°.

Manganihydropyrophosphat[600, 938]), $MnHP_2O_7$. Zur Darstellung trägt man Manganiphosphat bei 220 bis 230° nach und nach in Orthophosphorsäure ein, läßt das ungelöste Manganiphosphat absitzen und hält die amethystfarbene Lösung 6 bis 8 Stunden in einer Platinschale bei der gleichen Temperatur. Der teigige Rückstand wird noch warm in kaltes Wasser eingetragen, nach einigen Stunden dekantiert und mit Wasser gewaschen.

Das Salz ist kristallinisch, violett gefärbt, in Wasser praktisch unlöslich und wird durch Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch Säuren beim Erwärmen zersetzt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün und fluoreszierend und wird beim Verdünnen mit etwas Wasser rot. Überschuß von Wasser veranlaßt die hydrolytische Abscheidung von höheren Manganoxyden. Beim Schmelzen geht das Salz in Manganometaphosphat über.

Das H-Atom dieses sauren Pyrophosphates ist durch Alkalimetalle vertretbar.

Natriummanganipyrophosphat, $NaMnP_2O_7 \cdot 5H_2O$[600]), wurde beim Vermischen einer gesättigten Lösung von $Na_4P_2O_7$ mit Manganiacetatlösung in Eisessig oder mit einer Lösung von Mn_2O_3 in Salzsäure und Natriumacetat erhalten. Das Salz ist rötlich kristallinisch. Es verliert leicht sein Kristallwasser und zersetzt sich mit HNO_3 in MnO_2 und Manganosalz. In konzentrierter H_2SO_4 löst es sich mit violetter Farbe.

Kaliummanganipyrophosphat, $KMnP_2O_7$ [938]). Die oben erwähnte amethystfarbene Lösung von Manganiphosphat in Phosphorsäure wird in kleinen Anteilen zu geschmolzenem Kaliumnitrat hinzugesetzt. Unter Stickoxydentbindung bildet sich eine dünnflüssige, dunkellila gefärbte Masse. Bevor die Entwicklung der Stickoxyde aufhört, wird die Masse auf eine feuerfeste Platte aufgegossen und nach dem Erkalten mit Wasser behandelt. Das Salz ist kristallinisch, etwas dunkler gefärbt als die Verbindung $MnHP_2O_7$ und praktisch unlöslich in Wasser.

Ammoniummanganipyrophosphat, $NH_4MnP_2O_7$ [916]). Zur Darstellung wird eine Paste von 1 Teil gefälltem MnO_2 und 4 Teilen $(NH_4)_2HPO_4$ mit etwas Wasser in einer Platinschale vorsichtig bis zum Schmelzen des Ammoniumsalzes erhitzt. Die violette Masse wird mit sirupöser Posphorsäure durchfeuchtet und weiter erhitzt, bis sie eine schöne violette Färbung annimmt. Man wäscht nach dem Erkalten mit Wasser. Das Salz ist ein violettes Pulver, das sich den anderen Doppelsalzen analog verhält.

Manganiarsenat, $MnAsO_4 \cdot H_2O$ [600]), entsteht beim Erhitzen einer Lösung von Arsensäure mit $Mn(NO_3)_2$ als graues Pulver. Das Salz geht beim Glühen in $Mn_2As_2O_7$ über, löst sich langsam in HCl und wird durch Alkalien zersetzt. Manganiarsenat kann auch aus Manganiacetatlösung durch Arsensäure oder Arsenate gefällt werden.

Flinkit, $MnAsO_4 \cdot 2Mn(OH)_2$. Siehe auch S. 770.

Ein **Manganiantimonat** ist der Basilith, $11Mn_2O_3 \cdot Sb_2O_5 \cdot 21H_2O$; er wurde in der Sjögrube in Schweden gefunden [1180]).

Manganiacetat. Dieses Salz hat für die Darstellung der Manganiverbindungen große Wichtigkeit. In Lösung wurde es vielleicht zuerst von Schönbein durch Einwirkung von $MnSO_4$ auf eine essigsaure Lösung von Bleisuperoxyd erhalten (siehe unter Mangantetracetat).

Wasserfreies Salz, $Mn(CH_3CO_2)_3$ [1036a]). Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ oxydiert die freiwerdende Salpetersäure den größten Teil des zuerst gebildeten Manganoacetats zu Manganiacetat, das sich aus der braunen Mutterlauge allmählich in braunen Kristallkrusten abscheidet, die sich in Wasser leicht unter Ausscheidung eines braunen Niederschlags lösen. Das Salz ist unzersetzt löslich in Alkohol, Pyridin, auch etwas in Chloroform, kaum löslich dagegen in Aceton.

Das Dihydrat, $Mn(CH_3CO_2)_3 \cdot 2H_2O$, wurde von Christensen [600, 1158]) und von Meyer und Best [544]) auf verschiedenen Wegen erhalten. Beim Verrühren von Manganohydroxyd mit Eisessig entsteht allmählich ein dicker Brei und bei eintägigem Stehen schließlich eine aus Mangani- und Manganoacetat bestehende zusammenhängende Masse, aus der man durch Umkristallisation in sehr viel überschüssigem Eisessig das Manganisalz in guter Ausbeute isoliert.

Manganiacetat läßt sich ferner durch Einwirkung der berechneten Menge $KMnO_4$ auf Manganoacetat bei Gegenwart von überschüssiger Essigsäure erhalten. In 200 Teilen erwärmten Eisessigs werden 13,8 Teile wasserfreies $Mn(CH_3CO_2)_2$ aufgelöst und zu der Lösung nach und nach 3,1 Teile gepulvertes $KMnO_4$ zugesetzt. Zu der dunkelbraunen Lösung wird nach einiger Zeit etwas Wasser zugegeben und die Kristallisation, wenn erforderlich, durch Reiben mit einem Glasstab befördert.

Meyer und Best[544]) erhielten Manganiacetat aus der Mutterlauge des Mn^{IV}-Mn^{III}-Salzes $3MnO_2 \cdot 2Mn(CH_3CO_2)_3 \cdot 2C_2H_4O_2$. Auch beim Behandeln einer 40 proz. $Mn(CH_3CO_2)_2$-Lösung mit Chlor und Zusatz von 2 Vol. Eisessig erfolgt nach einigen Stunden eine reichliche Abscheidung von $Mn(CH_3CO_2)_3$ [1181]).

Das Salz bildet zimtbraune, seidenglänzende Kristalle. Es ist an trockener Luft haltbar, fängt aber schon bei etwa 80° an sich zu zersetzen. Mit Wasser bildet es einen fast schwarzen Niederschlag. Es löst sich in kalter konzentrierter Salpetersäure mit brauner Farbe auf; die Lösung scheidet aber bald MnO_2 ab. Die violette Lösung in konzentrierter H_2SO_4 gibt auf Zusatz von etwas Wasser das saure Manganisulfat von Frémy. Durch Alkalien wird es zersetzt; mit $(NH_4)_2S$ liefert es MnS.

Über die Reaktionen des Salzes mit Phosphorsäure und Phosphaten vgl. S. 809f.

Manganioxalate. Alle höheren Manganoxyde lösen sich in kalter konzentrierter Oxalsäurelösung auf; die dabei entstehende braune Lösung wird auf Zusatz von Kalilauge oder oxalsaurem Kalium infolge von Komplexsalzbildung rot. Beim Erhitzen oder Belichten der Lösung tritt sofort Entfärbung unter CO_2-Entwicklung und Bildung von MnC_2O_4 ein[285, 1182, 1183, 1184]). Fügt man zu der roten Lösung Alkohol, so scheiden sich rote Nadeln aus, die sich im Licht sehr rasch zersetzen und weiß werden (Souchay und Lenßen[1184])). Wahrscheinlich ist diese unbeständige Verbindung ein Kaliummanganioxalat. Ähnliche Produkte wurden von Christensen[1158]) aus acetathaltigen Lösungen erhalten, sollen aber lilafarben gewesen sein. Besser definiert ist das folgende, von Kehrmann[1185]) beschriebene

Kaliummanganioxalat, $K_3Mn(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$. Zu einer innigen Mischung von hydratischem Mangandioxyd und feingestoßenem Eis oder Schnee wird die berechnete Menge von KHC_2O_4 und $H_2C_2O_4$ hinzugesetzt, die entstehende tiefrote Lösung rasch abfiltriert und das Filtrat mit gekühltem Alkohol versetzt. Bei längerem Stehen in Eiskochsalzmischung scheidet sich das Doppelsalz, mitunter allerdings auch Manganosalz ab.

Das so erhaltene Kaliummanganioxalat bildet fast schwarze, an den Kanten rot durchscheinende Prismen; es ist monoklin und gibt mit Kaliumferrioxalat Mischkristalle. Im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig, wird es beim Erwärmen und im Licht in MnC_2O_4 und CO_2 zersetzt. Es löst sich in lauwarmem Wasser anfangs unverändert, die Lösung zersetzt sich aber bald unter CO_2-Entwicklung. Der Atommagnetismus des Mangans in der Verbindung ist 70,6[1087]).

Manganioxalatlösungen bilden sich auch bei der Einwirkung von Permanganat auf Manganosalzlösungen in Gegenwart von Oxalsäure. Die weitere Zersetzung der so gebildeten braunen Lösungen wurde bezüglich ihres Geschwindigkeitsablaufs eingehend von Skrabal[1174]) untersucht. Skrabal nimmt in diesen Lösungen eine Manganioxalsäure von der allgemeinen Formel $Mn(C_2O_4)_xH_y$*) ($y = 2x - 3$) an. Die komplexe Säure wird zum Teil hydro-

*) In der Literatur wird verschiedentlich (Chem. Zentralbl. 1904, II, 1601; M. K. Hoffmann, Lexikon der anorg. Verb., Band II, 122) angegeben, daß Skrabal für den Manganioxalsäurekomplex die Formel $[Mn(OH)_3 \cdot H_2C_2O_4]$ angegeben habe, während diese Formel in Wahrheit nur als kurzes Symbol für den Komplex benutzt wird.

lysiert sein, da die Farbe der Lösung braun ist wie diejenige vieler Manganisalzlösungen und da sie auf Zusatz von $K_2C_2O_4$ oder CH_3CO_2K kirschrot wird.

Der Zerfall des Manganioxalsäurekomplexes ist bei Gegenwart von überschüssiger Oxalsäure eine meßbare Reaktion erster Ordnung. Zusatz geringer Mengen von Säure ruft eine rein katalytische Reaktionsbeschleunigung hervor. Bei größeren Säurekonzentrationen treten je nach der Natur der zugesetzten Säure zwei verschiedene Erscheinungen auf. Bei Säuren, die mit dreiwertigem Mangan komplexe oder schwach dissoziierte Verbindungen bilden (H_3PO_4, CH_3CO_2H), ist die Geschwindigkeitszunahme dem Säuregehalt schließlich nicht mehr proportional, und bei sehr hoher Säurekonzentration tritt sogar eine Verringerung der Geschwindigkeit ein. Wenn dagegen die zugesetzte Säure keine oder nur geringe Neigung besitzt, mit $Mn^{\cdots}$-Ion komplexe Ionen zu bilden, nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit rasch mit der Säurekonzentration zu.

Diese Befunde deutet Skrabal, indem er annimmt, daß der Gesamtvorgang aus Teilvorgängen besteht, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit vollziehen. Der Manganioxalatkomplex wird sich im Gleichgewicht mit seinen Bestandteilen $Mn^{\cdots}$ und Oxalsäure befinden. Werden die beiden Dissoziationsprodukte durch gegenseitige Oxydation-Reduktion entfernt, so muß sich das Dissoziationsgleichgewicht aufs neue einstellen, und hierzu ist, wie Skrabal aus kinetischen Gründen schließt, eine gewisse Zeit erforderlich. Die Oxydation der Oxalsäure durch $Mn^{\cdots}$-Ion soll dagegen unmeßbar rasch erfolgen. So gibt Skrabal das Reaktionsschema:

1. Komplex $\rightleftarrows Mn^{\cdots} + xC_2O_4''$ langsam, meßbar;
2. $2Mn^{\cdots} + C_2O_4'' \rightarrow 2Mn^{\cdot\cdot} + 2CO_2$ unmeßbar rasch.

Daß nicht Reaktion 2, sondern 1 der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist, folgert Skrabal insbesondere daraus, daß auch in Lösungen, die Oxalsäure nicht im Überschuß, sondern vorwiegend Phosphat und wenig Oxalsäure enthalten, die Reaktion nicht bimolekular verläuft; unter diesen Verhältnissen hat man an Stelle von 1 den Zerfall eines Phosphatkomplexes anzunehmen, an den sich 2 anschließt. Verliefe 2 langsam, so müßte nunmehr sich ein bimolekularer Reaktionsverlauf ergeben.

Gelegentlich der Untersuchung von Manganooxalsäurelösungen, die mit viel Neutralsalz versetzt waren, zeigte sich, daß auch Jod unter Umständen auf Manganoion oxydierend einwirken kann. Versetzt man eine Lösung von $MnSO_4$, Oxalsäure und viel Alkalioxalat oder Alkaliacetat mit etwa 5 ccm 0,1 n wässeriger Jodlösung, so verschwindet die gelbe Farbe des Jods allmählich, und an ihre Stelle tritt die kirschrote Färbung des Manganioxalatkomplexes. Bei längerem Stehen verschwindet auch diese, und man erhält eine farblose Lösung. Der Vorgang verläuft besonders im Sonnenlichte ziemlich lebhaft. Man hat es hier mit einem sehr durchsichtigen Falle von Übertragungskatalyse, der Oxydation der Oxalsäure durch Jod unter Vermittlung von $Mn^{\cdot\cdot}$, zu tun. In der ersten Periode der Reaktion erfolgt sofort nach der Bildung der $Mn^{\cdots}$-Ionen unmeßbar rasche Bildung des Manganioxalatkomplexes; in der zweiten Periode geht dagegen der Oxydation des Oxalations durch $Mn^{\cdots}$-Ion die langsam erfolgende Zersetzung des Manganioxalations voran.

Bezüglich der Oxydation der Oxalsäure durch $Mn^{\cdots}$-Ionen sei noch bemerkt, daß sie wahrscheinlich nicht unmittelbar, sondern über einen superoxydartigen Stoff vor sich geht[1174, 1186—1188].

Manganitartrat. Scheele hat beobachtet, daß Braunstein mit Kaliumbitartrat eine braune Lösung liefert, die beim Erhitzen farblos wird.

Manganiacetat oder Manganoxyduloxydhydrat lösen sich ebenfalls in Weinsäure zu einer braunen Lösung auf, die sich beim Erwärmen zersetzt[285]). In Gegenwart von Kalilauge bleibt die Lösung braun. Eine Lösung von Manganitartrat dürfte sich auch bei der Oxydation von Manganosalzen durch Fehlingsche Lösung unter Abscheidung von Cu_2O bilden. Diese Lösung gibt an oxydable Stoffe Sauerstoff ab und nimmt ihn beim Durchleiten von Luft wieder auf[1067]).

Eine dem Brechweinstein analoge Verbindung ist das

Kaliummanganyltartrat, $HCO_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OMnO) \cdot CO_2K \cdot 1/2\, H_2O$. Um es zu erhalten, fällt man eine $MnCl_2$-Lösung mit Alkali oder Ammoniak, läßt das feuchte Hydroxydul sich an der Luft oxydieren und behandelt es mit neutralem Kaliumtartrat und Weinsäure. Das Salz scheidet sich bald in rosenroten Kristallen ab. Es ist in Wasser löslich, verliert bei 100° sein Kristallwasser und wird dabei weiß. Die gewöhnlichen Manganreaktionen liefert es nicht. Sein spezifisches Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = 23^0 20'$.

Manganiacetylacetonat, $Mn[CH(COCH_3)_2]_3$ [1190]), ist eine recht beständige Verbindung, die sich bei direkter Einwirkung des Acetylacetons auf wässerige Suspensionen des Manganihydroxyds oder auf das Acetat bildet. Die einfache Molekularformel folgt aus der Dampfdichte und aus kryoskopischen Bestimmungen in Benzollösung. Es kristallisiert aus ätherischer Lösung in schwarzen, glänzenden Kristallen vom Schmelzpunkt 172°; höher erhitzt, zersetzt es sich. Es löst sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Verbindungen des vierwertigen Mangans.

Das vierwertige Mangan hat so gut wie gar keine Neigung, als selbständiges Ion aufzutreten; seine Verbindungen sind entweder praktisch unlöslich oder komplex. Man kennt überhaupt von Mn^{IV} nur eine ganz kleine Anzahl von Verbindungen mit Säureresten; auch diese sind sehr unbeständig, und zwar einmal wegen der erheblichen Tendenz des vierwertigen Mangans, sich unter Entladung eines Anions zu reduzieren, dann aber auch wegen ihrer Neigung zur Hydrolyse. Man findet also hier dieselben Ursachen, welche die Unbeständigkeit der Verbindungen des dreiwertigen Mangans bedingten, aber in erhöhtem Maße. Nur die Sauerstoffverbindungen, das Dioxyd und seine Hydrate, sind relativ beständig. Entsprechend der geringen Neigung des Mn^{IV} zur Kationenbildung, findet man bei seinem Oxyd schon den ausgesprochenen Charakter eines Säureanhydrids. Von MnO_2 leiten sich die Manganite ab, die in ziemlicher Anzahl bekannt sind. Immerhin ist die manganige Säure noch eine sehr schwache Säure, was begreiflich erscheint, wenn man bedenkt, daß das Mangan in der Horizontalreihe des periodischen Systems zwischen Chrom und Eisen steht und seine Wertigkeit in diesen Verbindungen noch längst nicht die höchste Stufe erreicht hat. Die Manganite sind daher keineswegs mit den Salzen solcher Säuren zu vergleichen, die sich von Metalloiddioxyden ableiten, vielmehr sind sie an die Seite der Derivate von CoO_2, GeO_2, PbO_2 zu stellen. Wegen der Schwäche der manganigen Säure leiten sich die

Manganite gewöhnlich nicht von den einfachen Hydraten: H_2MnO_3, H_4MnO_4, sondern von selbstkomplexen Polysäuren ab. Ebenso verbindet sich die manganige Säure auch mit Molybdän- und Wolframsäureanhydrid zu komplexen Säuren.

Über die Beziehungen dieser Wertigkeitsstufe zu den Verbindungen des zwei- und dreiwertigen Mangans vergl. den Abschnitt: Manganiverbindungen, S. 787.

Mangantetrafluorid scheint nicht als solches, sondern nur in Form von komplexen Fluomanganiten beständig zu sein. Nicklès[542]) beschrieb eine Lösung von Mangantetrafluorid in Fluorwasserstoff und meinte, aus ihr durch Fluorkalium ein rosenrotes Kaliumfluomanganit erhalten zu haben; doch handelte es sich dabei nach den Untersuchungen von Christensen[1085]) zweifellos um eine Lösung von Mangantrifluorid und das Doppelsalz $K_2MnF_5 \cdot H_2O$.

Kaliumfluomanganit, K_2MnF_6, wird nach Weinland und Lauenstein[1191]) aus Kaliummanganat oder Kaliummanganit durch Flußsäure erhalten. Kaliummanganat löst sich in 40proz. Fluorwasserstoffsäure unter starker Erwärmung mit tiefviolettroter Farbe auf, wobei es sich in Permanganat und ein Derivat des vierwertigen Mangans spaltet. In der Tat scheidet sich aus der konzentrierten Lösung $KMnO_4$ mit einem gelben kristallinischen Pulver von K_2MnF_6 vermischt ab. Das gelbe Salz ist in Fluorwasserstoffsäure schwerer löslich als $KMnO_4$ und läßt sich dadurch abtrennen. Die so dargestellten Produkte enthielten aber stets noch Kaliumfluosilikat als Verunreinigung, die nicht entfernt werden konnte.

Rein wurde Kaliumfluomanganit aus Kaliummanganit, das durch Zersetzung von Manganat mit viel kaltem Wasser unter Einleiten von Kohlensäure gewonnen war, durch Erhitzen mit KF-haltiger Fluorwasserstoffsäure dargestellt. Aus der bei mäßiger Wärme konzentrierten Flüssigkeit kristallisiert K_2MnF_6 und kann aus 40proz. Flußsäure umkristallisiert werden.

Kaliumfluomanganit bildet kleine, goldgelbe, durchsichtige, sechsseitige Täfelchen, die dem hexagonalen System angehören[1192]). Beim schwachen Erhitzen wird das Salz rotbraun, nimmt aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an. Erhitzt man stärker, so geht unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit Fluorwasserstoff fort; der Rückstand wird violett. Bei anhaltendem Erhitzen bleibt ein Gemenge von Mn_3O_4 und KF zurück. Durch Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher in der Wärme Mangandioxydhydrat gebildet. Alkalihydroxyd oder -carbonat wirkt ebenso. Salzsäure löst das Salz in der Kälte mit tiefdunkelbrauner Farbe; schon bei schwachem Erwärmen entwickelt sich Chlor. Auch in konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Salz in der Kälte mit dunkelbrauner Farbe; beim Erhitzen entwickelt sich HF, O_2 und Ozon, die Lösung wird dabei violett. Salpetersäure führt das Salz in Mangandioxydhydrat über.

Rubidiumfluomanganit, Rb_2MnF_6. Zur Darstellung wird Mangandioxydhydrat (durch Zersetzen von Kaliummanganat mit kaltem Wasser erhalten) in RbF-haltiger Fluorwasserstoffsäure aufgelöst.

Auch ein Ammoniumsalz scheint zu existieren; das Natriumsalz konnte dagegen nicht erhalten werden.

Mangantetrachlorid. Über die Entstehung des Mangantetrachlorids in Lösung siehe S. 793 und 796. In fester Form wurde es bisher nicht erhalten[1109]). Die Lösungen des Mangantetrachlorids müssen viel Salzsäure enthalten; $MnCl_4$ dürfte daher in ihnen als chlormanganige Säure $HMnCl_5$ oder H_2MnCl_6 enthalten sein.

Von H_2MnCl_6 leiten sich wohl definierte Alkalisalze ab:

Kaliumchloromanganit, K_2MnCl_6. Leitet man in die braune Lösung, wie sie nach Meyer und Best[544]) bei der Einwirkung von Eisessig auf fein gepulvertes Kaliumpermanganat erhalten wird, Chlorwasserstoffgas ein, so tritt sehr bald Chlorentwicklung und Abscheidung eines dunklen, fast schwarzen, kristallinischen Niederschlags ein. Man sollte daher eine weitgehende Reduktion vermuten, doch erweist sich der ausgeschiedene Stoff als das Kaliumchloriddoppelsalz des Mangantetrachlorids. Die Ausbeute ist sehr gering. Unmittelbar nach dem Abfiltrieren enthält das braune Filtrat $MnCl_3$, da durch Pyridin das Salz $(C_5H_6N)_2MnCl_5$ zu erhalten ist, nach einiger Zeit aber nur noch $MnCl_2$.

Auf bequeme Weise wird K_2MnCl_6 nach Weinland und Dinkelacker[1107]) erhalten, wenn man Calciumpermanganat in mit Eiskochsalzmischung abgekühlte, 40proz. Salzsäure zugleich mit einer wässerigen Lösung von KCl einträgt und das ausfallende, feinpulverige Salz auf Ton trocknet. Das Chloromanganit bildet mikroskopisch feine, tiefdunkelrot durchscheinende Kristalle. Das trockene Salz hält sich im Exsikkator längere Zeit, an der Luft zersetzt es sich unter Abgabe von Chlor.

$K_2MnCl_6 \cdot K_3MnCl_6$ erhielten Meyer und Best[544]) aus der oben erwähnten braunen essigsauren Lösung beim Hinzufügen von Kaliumacetat und kurzem Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff. Der braune, kristallinische Niederschlag ist äußerlich von dem Doppelsalz K_2MnCl_5 kaum zu unterscheiden, er ist vielleicht eine Nuance dunkler. Ob es sich hier wirklich um eine einheitliche Doppelverbindung handelt, möge dahingestellt bleiben.

Auch Weinland und Dinkelacker haben gelegentlich aus den Mutterlaugen des Salzes K_2MnCl_6 auf Zusatz von Kaliumchlorid schwarze kristallinische Ausscheidungen enthalten, welche gleichzeitig drei- und vierwertiges Mangan enthielten.

Rubidiumchloromanganit, Rb_2MnCl_6, und Ammoniumchloromanganit, $(NH_4)_2MnCl_6$, wurden von Weinland und Dinkelacker wie das Kaliumsalz dargestellt.

Eine von Reitzenstein[507]) in hellgrünen Kristallen aus der braunen Lösung von MnO_2 in konzentrierter HCl durch Zusatz von Pyridin und Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltene Verbindung dürfte kaum der für sie angebenen Formel $MnCl_4 \cdot 2C_5H_6N$ entsprechen. Beim Erwärmen der braunen Lösung findet Reduktion unter Chlorentwicklung statt.

Mangandioxyd, MnO_2 (mit Unrecht auch Mangansuperoxyd genannt), findet sich natürlich als Pyrolusit (Braunstein), dem wichtigsten Manganmineral, und als Polianit.

Der natürliche Pyrolusit kommt vielfach in mehr oder minder reiner Form vor. Er kann neben anderen Manganoxyden Fe, Al, Ba, Ca, Sr, Pb, Cu, Ni, Co, Zn, Bi, Tl, In, Yt, K, Li, SiO_2, SO_3, N_2O_5, CO_2, P_2O_5, F enthalten. Analysen siehe [1115, 1120, 1182, 1193—1209]).

Sehr interessant ist das Auftreten von Nitrat im Pyrolusit, das nach Sainte Claire-Deville und Debray[1210]) dafür spricht, daß das natürliche Mangandioxyd sich durch Zersetzung des Nitrats gebildet hat. In der Tat scheint MnO_2 sich nicht durch direkte Oxydation zu bilden; auch fand de Sénarmont, daß wässerige, neutrale oder saure Mangannitratlösung beim Erhitzen auf 150° im zugeschmolzenen Rohr schwarzes amorphes Mangandioxyd liefert, das sich in spiegelnden, traubigen oder nierenförmigen Formen,

ähnlich manchen natürlichen Produkten, abscheidet. Doch sei bemerkt, daß auch Kristalle gefunden worden sind, die äußerlich aus Pyrolusit, innerlich aus Manganit bestanden, so daß man an eine Bildung des Pyrolusits aus Manganit durch Oxydation und Wasserverlust denken kann[1211]). Nach Boussingault[1212]) könnten die kleinen Nitratmengen durch Wasser zugeführt worden sein.

Darstellung. Mangandioxyd läßt sich durch Erhitzen von Manganonitrat erhalten. Die Angaben über die Temperatur, auf die das Nitrat erhitzt werden muß, sind sehr abweichend[426, 607, 1213—1216]). Meyer und Rötgers[1129]) bemerken, daß die völlige Vertreibung des Säurerestes erst nach längerem Erhitzen auf 500° mit Sicherheit zu erzielen und daß das Mangandioxyd bei dieser Temperatur noch beständig ist. Darüber siehe weiter unten S. 818. Um den Glührückstand frei von niederen Oxyden zu erhalten, wurde vorgeschlagen, ihn mit HNO_3 auszuziehen. Statt $Mn(NO_3)_2$ kann man auch $MnCl_2$ oder $MnSO_4$ bei Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalinitraten erhitzen und das Produkt mit Salpetersäure auswaschen. Auch beim Erhitzen der niederen Manganoxyde[747, 1217]) oder des Carbonats[82]) mit Kaliumchlorat erhält man Mangandioxyd. Beim Erhitzen einer Lösung von $Mn(NO_3)_2$ in konzentrierter HNO_3 mit $KClO_3$ scheidet sich wasserfreies Dioxyd ab[559, 1218]).

Gorgeu[1124]) will Pyrolusit durch vorsichtiges Erhitzen von Manganit bei 270 bis 310° erhalten haben. Die Kristalle behalten die Form und den Glanz des Manganits, besitzen aber beinahe die Härte und Dichte des natürlichen Pyrolusits. Es sei jedoch daran erinnert, daß nach Meyer und Rötgers[1129]) das durch Erhitzen von MnO_2 in Sauerstoff über 565° entstandene Mangansesquioxyd beim Erkalten in Sauerstoff nichts von diesem mehr aufnehmen soll, was aber von Askenasy und Klonowski (s. w. u. S. 819) bestritten wird. Auch geben Forchhammer und Reißig[1219]) an, beim Erhitzen von möglichst lockerem Manganocarbonat unter Luftzutritt einen Rückstand von der Zusammensetzung Mn_3O_5 erhalten zu haben.

MnO_2 läßt sich nicht durch Entwässerung seiner Hydrate beim Erhitzen an der Luft erhalten.

Eigenschaften. Natürlicher Pyrolusit kristallisiert rhombisch, bildet aber nur selten gut ausgebildete Kristalle, meist stenglige, faserige Aggregate. Er ist eisenschwarz bis stahlgrau, von nicht ganz metallischem Aussehen. Die Härte ist 2 bis 2,5, aber oft noch niedriger, was von einer feinfaserigen, lockeren bis erdigen Ausbildung abhängen kann. Dichte 5,026 nach Rammelsberg; 4,81 nach Playfair und Joule[614]).

Polianit ist dagegen tetragonal, bildet meist kleine, graue, undeutliche Kristalle. Härte 5 bis 5,5; Dichte 4,84 bis 4,88.

Das künstlich dargestellte Dioxyd ist ein schwarzes, mehr oder weniger deutlich kristallinisches Pulver, welches unter hohem Druck Metallglanz annimmt[1220]). Nach Hannay[1218]) dargestelltes Dioxyd erscheint unter dem Mikroskop in Form von stahlgrauen, in dünnen Schichten purpurrot durchscheinenden Tafeln. Das bei langsamem und langem Erhitzen von $Mn(NO_3)_2$ auf nur 162° erhaltene Dioxyd hat das Aussehen, die Kristallform und die übrigen Eigenschaften des Polianits[1215]).

Pyrolusit leitet die Elektrizität und wird in Berührung mit Metallen negativ geladen. Nach Streintz ist die elektrische Leitfähigkeit eines Zentimeterwürfels von gepulvertem MnO_2 bei 0° gleich 0,16 reziproken Ohm. Mangandioxyd kann als Elektroden-(Anoden-)Material verwendet werden. Nach einem

Patent von Siemens und Halske[1221]) wird zur Herstellung solcher Elektroden Manganonitrat oder dessen Mischung mit reinem kristallinischen Mangandioxyd in Formen gepreßt und dann auf 140 bis 200° erhitzt.

Tissot[1222]) hat einen empfindlichen Detektor für elektrische Wellen konstruiert, welcher aus Pyrolusit mit irgendeinem Metall besteht. Er funktioniert ohne Hilfsstrom, so daß seine Wirksamkeit nicht auf einer Widerstandsänderung beruhen kann, vielmehr ist sie in einer thermoelektrischen Kraft zu suchen, die beim Auftreffen der elektrischen Wellen erzeugt wird.

Magnetische Suszeptibilität des pulverigen Dioxyds: $+27{,}4 \cdot 10^{-6}$ bei 17°.

Bildungs- } $Mn + O_2 = MnO_2$ wasserfrei, kristallinisch 125300 cal (Berthelot)
wärme: } $MnO + O = MnO_2$ „ „ 30400 „ „ .

Die Bildungswärme wurde von Berthelot aus Messungen von Le Chatelier[212]) berechnet, welcher kristallisiertes Dioxyd in der kalorimetrischen Bombe mit Kohle zu Mn_3O_4 reduzierte (Reduktionswärme $-3 \times 16000 = -48000$ cal). Mixter[1223]) berechnete aus kalorimetrischen Bestimmungen, bei denen er Na_2O_2 als Oxydationsmittel anwandte, für die Bildungswärme des Mangandioxyds den bedeutend niedrigeren Wert von $(Mn, O_2) = 119\,600$ cal. Über die Abweichung zwischen diesen Werten für die Bildungswärme des wasserfreien Mangandioxyds und dem von Thomsen für die Bildungswärme des hydratischen Dioxyds siehe unter „hydratisches Mangandioxyd“ S. 826.

Spezifische Wärme. Russel[1224]) bestimmte mittels des Nernst-Lindemannschen Kalorimeters die spezifische Wärme von MnO_2 bei tiefen Temperaturen. Er fand:

Zwischen	Mittlere absol. Temp.	Mittlere spez. Wärme	Mol. Wärme gef.	Mol. Wärme ber.
—78° und —188°	140°	0,0978	8,50	8,09
0° „ — 78,2°	234°	0,1407	12,23	12,43
+48,3° „ + 2,4°	298°	0,1642	14,27	14,01

Die Molekularwärme wurde berechnet mit Hilfe der von Nernst und Lindemann[1225]) entwickelten Formel.

Das von Kopp[747]) bereitete Dioxyd zeigte zwischen +17 und 48° eine spezifische Wärme von 0,159.

Thermische Dissoziation. Beim Erhitzen von MnO_2 an der Luft bis 530° fanden Meyer und Rötgers[1129]) keine Gewichtsabnahme. Bei 530° begann Sauerstoff zu entweichen; der Übergang $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ vollzog sich aber auch bei dieser Temperatur nur mit großer Langsamkeit. Beim Erhitzen in reinem Sauerstoff von Atmosphärendruck fing die Zersetzung sogar erst bei 565° an; beim Erkalten in einer Sauerstoffatmosphäre wurde eine Wiederaufnahme von Sauerstoff nicht beobachtet.

Diese Beobachtungen stimmen mit neueren von Askenasy und Klonowski nicht überein[1226, 1227]). Letztere Forscher gingen bei ihren Versuchen von einem wasserhaltigen Mangandioxyd aus, das zur Entwässerung erst 24 Stunden im Vakuum bei 230°, dann noch weitere 2 Stunden in trockenem Sauerstoff bei 400° erhitzt worden war. Es wurden folgende Gleichgewichtsspannungen gefunden:

Temperatur:	382°	406°	448°	478°	536°
O_2-Druck in mm Hg:	23	(77)	125	200	>1040

Der bei 406° gefundene Sauerstoffdruck von 77 mm Hg dürfte etwas zu hoch sein. Er wurde nämlich durch Erreichung des Gleichgewichts unter

Sauerstoffabsorption ermittelt; die Absorption erfolgte aber bei 406° nur noch sehr träge.

Entgegen Meyer und Rötgers ergab sich, daß die Zersetzung von MnO_2 in Mn_2O_3 und O_2 umkehrbar ist. Askenasy und Klonowski führen den Widerspruch darauf zurück, daß Meyer und Rötgers ein Mangandioxyd angewandt haben, das zuvor längere Zeit auf 500° erhitzt war; erfahrungsgemäß bedingt eine Sinterung eine außerordentliche Verlangsamung der Gleichgewichtseinstellungen.

Die drei genau ermittelten Druckwerte erlauben die Wärmetönung Q des Vorgangs $2Mn_2O_3 + O_2 \rightarrow 4MnO_2$ zu berechnen. Der Temperaturverlauf der Dissoziationsdrucke läßt sich unter Benutzung des Nernstschen Wärmetheorems darstellen durch die Gleichung:

$$\log p = \frac{-Q}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T + 2{,}8 + 0{,}001446\,T,$$

wenn man $Q = 24944$ cal setzt. Durch Rückrechnung findet man dann zu den gemessenen Drucken die folgenden Temperaturen:

Temp. ber.	657,5°	723,5°	744°
„ gef.	655°	721°	755°.

Wären die Werte für die Bildungswärme des Mangandioxyds einigermaßen sicher, so könnte man aus den obigen Q-Werten die bisher unbekannte Bildungswärme von Mn_2O_3 annähernd berechnen.

Es liegt noch eine Anzahl anderer Angaben über das Verhalten des natürlichen und künstlichen Mangandioxyds beim Erhitzen vor, die aber z. T. unbestimmt und widersprechend sind, z. T. auch auf den stufenweisen Übergang von MnO_2 in Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO keine Rücksicht nehmen[598, 605, 607, 1218, 1228]). Eine thermodynamische Berechnung des Dissoziationsdruckes von MnO_2 zu MnO s. w. u. (S. 830). Im elektrischen Bogen wird MnO_2 rasch in geschmolzenes MnO übergeführt[1229]). Nach Brunck entsteht beim Erhitzen von MnO_2 auf 320° und höher im O_2-Strom Ozon, nicht aber in einer CO_2-Atmosphäre oder im Luftstrom. Mischungen von $KClO_3$ und MnO_2 geben, im CO_2-Strom erhitzt, Ozon, und zwar um so mehr, je größer die Mangandioxydmenge in der Mischung ist. Ob der Verteilungszustand, die Anwesenheit von Wasser und anderen Stoffen die Zersetzungstemperatur des Dioxyds beeinflussen können, ist vorderhand nicht bewiesen.

Über Reduktion von MnO_2 beim Erhitzen in Wasserstoff siehe auch S. 628[82, 124, 605, 1138]). Die Temperatur, bei welcher die Reduktion anfängt, scheint von der Darstellungsmethode abzuhängen.

Chemisches Verhalten. Beim Erhitzen mit Kohle wird MnO_2 natürlich reduziert; die Reduktion kann bei den höchsten Temperaturen bis zum Metall gehen. Mit Schwefel erhitzt, bildet MnO_2 MnOS und SO_2.

Beim Erhitzen im NH_3-Strom reagiert MnO_2 nach der Gleichung: $6MnO_2 + 2NH_3 \rightarrow N_2 + 3Mn_2O_3 + 3H_2O$ (Michel und Grandmougin[1136])). Die Temperatur wird von den Beobachtern nicht angegeben. Das Porzellanschiffchen mit dem Dioxyd befand sich in einem 20 bis 30 cm langen Verbrennungsrohr, welches mittels Flachbrenner erhitzt wurde. Bei höherer Temperatur verläuft die Reaktion anders; es treten dann nitrose Dämpfe auf.

Bei 400° wird MnO_2 von NO zu Mn_2O_3 reduziert[1231]); in einem Strom reinen Stickoxydgases wird es bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei etwas höherer schneller in basisches Nitrat übergeführt[1232]). Von CO wird MnO_2

oberhalb 400° in MnO übergeführt[1233]); nach anderen Angaben[605]) soll die Reduktion schon unterhalb 100° beginnen.

Trockenes Schwefeldioxyd ist auf trocknes MnO_2 ohne Wirkung; von trockenem Chlorwasserstoff wird MnO_2 dagegen teilweise angegriffen[1234]). Trockener Schwefelwasserstoff wird von MnO_2 zum Teil mechanisch zurückgehalten (denn durch einen CO_2-Strom kann aus dem Einwirkungsprodukt H_2S verdrängt werden), zum Teil in irgendeiner Weise gebunden[619]).

In Flußsäure löst sich das Mangandioxyd in ganz kleiner Menge, in wasserfreiem HF aber überhaupt nicht[1083, 1085]). Von flüssigem, trockenem Chlorwasserstoff wird MnO_2 in eine weiße Masse umgewandelt, ohne daß Mangan in Lösung geht oder ein Gas entwickelt wird[1235]). In kalter konzentrierter wässeriger Salzsäure löst sich MnO_2, wie schon an anderer Stelle bemerkt worden ist, zu einer braunen Flüssigkeit, die je nach der Temperatur $MnCl_4$, $MnCl_3$ (oder deren HCl-Verbindungen), $MnCl_2$ und Chlor abscheidet. Mit einer Mischung von 12 Proz. HCl, 23 Proz. HNO_3, 65 Proz. H_2O gibt MnO_2 keine nitrosen Dämpfe; vielmehr werden 96 Proz. der theoretischen Chlormenge entwickelt[1213]). Auch aus Chloriden wird durch MnO_2 Chlor in Freiheit gesetzt, aber nur bei Gegenwart von starken Säuren; für die Abscheidung des Broms aus Bromiden genügt Gegenwart einer schwachen Säure, wie der Essigsäure, während Jod aus Jodiden schon bei Anwesenheit von Kohlensäure freigemacht wird[1236–1239]). Bedenkt man, daß das Oxydationspotential des Mangandioxyds von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig ist, und betrachtet man die Entladungspotentiale der Halogene, so wird dieses Verhalten der verschiedenen Halogensalze leicht verständlich. Hierher gehört auch die Beobachtung, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Mangandioxyds in Salzsäure durch HJ vergrößert wird[1240]) und daß sich MnO_2 in mit H_2SO_4 angesäuerter KJ-Lösung rasch auflöst[1239]).

Schüttelt man künstlich dargestelltes MnO_2 in der Kälte mit konzentrierter Schwefelsäure, so bleibt letztere selbst nach 24 Stunden farblos[426]). Die Einwirkung heißer konzentrierter Schwefelsäure erfolgt in zwei Stufen: bei 110° entwickelt sich so viel Sauerstoff, daß $Mn_2(SO_4)_3$ entsteht, bei Siedehitze noch einmal die gleiche Menge unter Bildung von $MnSO_4$[1114, 1241]).

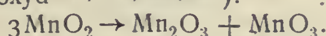
Vollkommen neutrales und trockenes Mangandioxyd vermag, im Gegensatz zum hydratischen, Alkalihydroxyde nicht zu neutralisieren (Gorgeu). Mineralischer Braunstein ist an sich schwer zu hydratisieren, soll aber nach einem Vorschlag von Dieffenbach[1242]) hydratisiert werden, wenn man ihn mit Alkalilösung, eventuell unter Druck, erhitzt. Die Angaben über das Verhalten des Mangandioxyds gegenüber Alkalisulfiden lauten verschieden, wahrscheinlich weil die Oxydationsprodukte der Sulfide und die Reduktionsprodukte des MnO_2 von dem Mengenverhältnis der reagierenden Stoffe abhängen. Nach Donath erhält man beim Kochen der Metallsulfide mit MnO_2 Thiosulfate, denen Sulfit und auch Sulfat beigemengt ist; das Mangan wird dabei zu Mn_2O_3 reduziert[1243, 1244]). Mit Ammoniumsulfid bildet MnO_2 bei 100° grünes Mangansulfid[620]).

Mit wässeriger schwefliger Säure bildet sich Manganodithionat (s. S. 730). Mit wässeriger salpetriger Säure soll Manganonitrat entstehen. Beim Einleiten von NO in eine wässerige Suspension von MnO_2 soll sich bei Anwendung von wenig Dioxyd Manganonitrit(?), bei Anwesenheit von viel MnO_2 Manganonitrat bilden[860, 1245]). MnO_2 ist in Nitrosylschwefelsäure löslich[1246]).

Phosphortrichlorid ist bei 200° ohne Wirkung[1248]) auf MnO_2, während

$SiCl_4$ bei höherer Temperatur $MnCl_2$, Cl_2 und SiO_2 gibt[623]). Beim Schmelzen mit sirupöser Phosphorsäure oder mit einem sauren Alkaliphosphat entsteht Manganiphosphat. Arsensäure wirkt ähnlich. MnO_2 oxydiert arsenige Säure in alkalischer Lösung schon bei 50° zu Arsensäure[1247]).

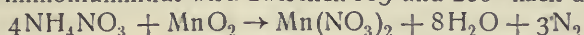
Mangandioxyd spaltet sich, mit KOH bei Luftabschluß geglüht, in Manganat und Manganioxyd[1135, 1169, 1249, 1250]):



$$3MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + MnO_3.$$

Näheres darüber s. unter Manganatschmelze, S. 842.

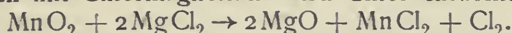
Natriumnitrat wird beim Glühen mit MnO_2 vollkommen zersetzt, ohne daß sich dabei Manganat bildet[413, 1251]); letzteres bildet sich nur bei Luftzutritt[1252]). Ammoniumnitrat wird zwischen 165 und 200° nach der Gleichung:



$$4NH_4NO_3 + MnO_2 \rightarrow Mn(NO_3)_2 + 8H_2O + 3N_2$$

zersetzt[868]). Beim Erhitzen von MnO_2 an der Luft mit Kaliumazid bildet sich K_2MnO_4[1253]).

Beim Glühen mit Chlormagnesium wird Chlor entwickelt[439, 1254]):



$$MnO_2 + 2MgCl_2 \rightarrow 2MgO + MnCl_2 + Cl_2.$$

Mangandioxyd löst sich in geschmolzenem Glase unter Abspaltung von Sauerstoff[1255]). Es dient dazu, um die von Kohle und Eisen herrührenden braunen und grünen Farben des Glases zu beseitigen; daher stammt der Name Pyrolusit (πύρ Feuer, λούω ich reinige). Gläser, die mit MnO_2 entfärbt worden sind, nehmen im Lichte langsam einen rotvioletten Farbton an.

In Alkalilösung suspendiertes MnO_2 wird durch Chlor zu Permanganat oxydiert. Die Reaktion geht bedeutend langsamer vor sich als bei Anwendung von Dioxydhydrat. Nach Rivot, Beudant und Daguin[335]) erfolgt die Permanganatbildung bei niedriger Temperatur nicht. Bei 0° erhält man einen braunen, nicht genau identifizierten Stoff; erst beim Erwärmen dieser alkalischen Lösung auf 15 bis 20° wird sie dunkelgrün. Permanganat entsteht auch durch Kochen von MnO_2 mit Ammoniumpersulfat. Auf diese Weise kann man noch 0,00001 Teile Mn nachweisen[143]). Nach Purgotti reagiert Hydrazinsulfat mit MnO_2 unter Bildung von $MnSO_4$ und N_2[1256]).

Morse und v. Recklinghausen[1268]) beobachteten, daß neutrales $KMnO_4$ durch MnO_2 reduziert wird. Die Lösung bleibt dabei neutral und alles Kalium geht in den Niederschlag. Skirrow[386]) konnte dies bestätigen.

Thénard hat bereits beobachtet, daß Wasserstoffperoxyd in säurefreier oder alkalischer Lösung durch MnO_2 katalytisch zersetzt wird. Bei Anwesenheit von Säuren wird auch das Mangandioxyd unter Bildung von Manganosalz reduziert; aus saurer Lösung entwickelt sich demnach doppelt so viel Sauerstoff wie aus alkalischer[1257—1263]). Das Mangandioxyd ist dabei noch in einer Verdünnung von 1 : 10 000 000 katalytisch wirksam[1264]). Die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds wird durch eine Spur Ag_2SO_4 noch beschleunigt[1265]). Auch Carosche Säure wird bei gewöhnlicher Temperatur von MnO_2 unter Entwicklung ozonhaltigen Sauerstoffs zersetzt[1266]).

MnO_2 erleichtert die Zersetzung des Kaliumchlorats (und anderer Chlorate) in KCl und O_2 und wirkt so der Perchloratbildung entgegen. Näheres siehe unter Kaliumchlorat und Sauerstoffdarstellung. Auch die Zersetzung des Silberoxyds wird von MnO_2 katalytisch beschleunigt[1267]).

In Gegenwart von MnO_2 kann aus Ammoniaklösung unter dem Einfluß der Luft sowohl Nitrit wie auch Nitrat in deutlichen Mengen entstehen[1269]). MnO_2 wirkt katalytisch auf die Oxydation sowohl flüssiger organischer Stoffe, z. B. von methyl-, äthyl- und propylalkoholischen Lösungen der entsprechenden

Alkoholate[1270]), als auch auf diejenige dampfförmiger Stoffe. Matignon und Trannoy[1271]) fanden, daß ein Asbestfaden, mit $Mn(NO_3)_2$ getränkt und geglüht, die Oxydation von Ätherdämpfen ebenso wie Platindraht zu unterhalten vermag. MnO_2 löst sich bei Gegenwart von organischen oxydierbaren Stoffen (Oxalsäure, Alkohol, Zitronensäure usw.), in verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure[1182, 1272–1275]). Bei Anwendung von Alkohol und Schwefelsäure bildet sich Acetaldehyd[1276, 1277]).

Konstitution. Die einfache Auffassung des Mangandioxyds als das Oxyd des vierwertigen Mangans hat manche Chemiker nicht befriedigt; sie glaubten, aus bestimmten Bildungsweisen oder Zersetzungen des wasserfreien oder des hydratischen Dioxyds Konstitutionsformeln ableiten zu dürfen, die mit den einfachen Beziehungen einerseits zwischen MnO_2 und $MnCl_4$, MnF_4, andererseits zwischen MnO_2 und den einfachsten Manganiten nicht leicht vereinbar sind.

So sollte das Mangandioxyd nach Guyard[1278]) und nach Volhard[153]) als basisches Manganopermanganat, $3MnO \cdot Mn_2O_7 = Mn_5O_{10}$, nach Elliot und Storer[1279]) dagegen als basisches Manganimanganat, $Mn_2O_3 \cdot MnO_3 = Mn_3O_6$ aufzufassen sein. Die erstere Auffassung stellt die Bildung des Dioxyds aus Manganosalzen durch Permanganat, die zweite seine Zersetzung beim Schmelzen mit Alkali bei Luftabschluß in den Vordergrund. Benedek[1280]) meint in Rücksicht auf die Zersetzung $3MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4 + O_2$ die einfache Formel verdreifachen zu müssen. Auch Franke[1105]), der allerdings die Vierwertigkeit des Mangans annimmt, ist für eine polymere Formel, um der Bildung von Polymanganiten Rechnung zu tragen. Spring und Lucion[1135]) halten ebenfalls die einfache Formel für unrichtig und die Auffassung von Guyard und Volhard oder die von Laspeyres[1194]), nach dem das Dioxyd Manganomanganat, $MnO \cdot MnO_3$, sein soll, für wahrscheinlicher.

Die einfache Formel MnO_2 genügt jedoch allen Anforderungen in chemischer und in physikochemischer Hinsicht, und es ist kein zwingender Grund vorhanden, sie gegen eine andere zu vertauschen.

Hydratisches Mangandioxyd. Der in der Natur vorkommende Groroilith (bei Groroi im Mayenne-Departement und bei Vicdessos im Arriège-Departement in Frankreich) besteht im wesentlichen aus $MnO_2 \cdot H_2O$, ist aber mit Ton und Tonerde verunreinigt.

Wasserhaltiges Mangandioxyd kann auf sehr verschiedene Weise erhalten werden, zeigt aber je nach der Darstellung und Art des Trocknens verschiedenen Wassergehalt. Unmittelbar nach der Darstellung soll es nach Wright und Menke[426]) unabhängig von der Bereitungsweise im wesentlichen die Zusammensetzung $MnO_2 \cdot H_2O$ besitzen, dann aber Wasser verlieren, so daß auch $3MnO_2 \cdot 2H_2O$, $2MnO_2 \cdot H_2O$, $3MnO_2 \cdot H_2O$, $4MnO_2 \cdot H_2O$ auftreten. Daß diese Produkte wirklich chemische Individuen darstellen, dürfte nicht bewiesen sein. Überdies ist das hydratische Mangandioxyd sehr schwer frei von Basen oder niederen Manganoxyden zu erhalten. Enthält die Lösung, aus der sich $MnO_2 \cdot xH_2O$ abscheidet, Salze der Alkalien oder alkalischen Erden, des Zinks usw. und ist sie am Ende der Umsetzung neutral oder schon von Anfang an alkalisch, so sind dem hydratischen Dioxyd wechselnde Mengen anderer basischer Oxyde beigemischt, die sich durch Waschen nicht entfernen lassen. Dies rührt von den schwach sauren Eigenschaften des hydratischen Dioxyds und der Bildung komplexer Manganite $xMnO_2 \cdot Me^{II}O$ her. Die Niederschläge, die man so erhält, ent-

halten oft das Mangan und den aktiven Sauerstoff in dem von der Formel MnO_2 geforderten Verhältnis; ja manchmal fügt man, wie bei der Bestimmung der Manganosalze durch Kaliumpermanganat nach Volhard, absichtlich ein neutrales Salz (Zinksulfat) hinzu, damit das Mangan genau in der vierwertigen Form, als Manganit, ausfällt (s. S. 825).

Wird das Dioxydhydrat in saurer Lösung durch Spaltung von intermediär gebildetem Manganisalz dargestellt, so enthält es gewöhnlich niedere Manganoxyde. Es ist gleichgültig, ob man in diesen Niederschlägen MnO oder Mn_2O_3 neben MnO_2 annimmt, da man hierüber nicht entscheiden kann.

Alle diese schlechthin als hydratisches Mangandioxyd bezeichneten Präparate sind also je nach den Umständen mehr oder weniger rein und definiert: sie können wechselnden Wassergehalt haben, ein Minus an aktivem Sauerstoff aufweisen, schließlich ein fremdes Metalloxyd neben MnO_2 allein oder neben einer Mischung von MnO_2 und niedrigeren Manganoxyden enthalten. So ist es verständlich, daß die verschiedenen Angaben, die man in der Literatur über hydratisches Mangandioxyd findet, so sehr voneinander abweichen. Auf die Zusammensetzung der Niederschläge soll die Acidität und die Verdünnung der Lösung bedeutenden Einfluß ausüben. Die Acidität und auch die Natur der anwesenden Säurereste können das Gleichgewicht $Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows 2Mn^{\cdot\cdot\cdot}$, die Verdünnung das hydrolytische Gleichgewicht der gefällten Manganite beeinflussen. Auch die Reihenfolge der Operationen, die Änderung des Säuregrads und dergl. können Bedeutung haben, indem sie z. B. Hydrolyse von etwa vorhandenem Manganisalz u. a. hervorrufen. Abwesenheit von fremden Metallen in der Lösung, Ausschluß von Anionen, die zur Bildung von komplexen Ionen neigen (Anwendung von HNO_3-Lösungen erscheint am vorteilhaftesten), Vermeidung zu großer Säurekonzentration, starke Verdünnung sind die günstigsten Bedingungen, um möglichst reines hydratisches Mangandioxyd zu erhalten.

Als Darstellungsmethoden sind zu nennen:

1. Oxydation von Manganosalzen,
2. Reduktion von Manganat oder Permanganat,
3. Spaltung von Manganisalzen,
4. Hydrolyse der wenigen Mn^{IV}-Salze.

1. Die Oxydation von Manganosalzen kann auf zahlreichen Wegen erfolgen:

Durch Brom und Alkali (auch NH_3) oder durch Kaliumbromat erhält man ein alkalihaltiges Mangandioxyd[343]). Nach Rammelsberg[343]) soll man aus $MnCO_3$ und Bromsäure (auch Chlorsäure könnte wahrscheinlich angewandt werden) das Hydrat $3MnO_2 \cdot H_2O$ erhalten. Bei Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendiertes $MnCO_3$ und Behandeln des Niederschlags mit 10 proz. Salpetersäure in der Siedehitze erhält man ein Produkt, das nicht ganz den vollen Sauerstoffgehalt besitzt[322, 607, 1155, 1281]). Brom wirkt ähnlich.

Auch mit Natriumhypochlorit oder Chlorkalk liefern Manganosalze vierwertiges Mangan[1054, 1167, 1283–1285]). Die so erhaltenen Fällungen sind aber natron- oder kalkhaltig (Gorgeu fand bis 11,8 Proz. CaO). Der aktive Sauerstoff in diesen Fällungen stimmt leidlich für MnO_2. Nach Pattinson soll die Anwesenheit von Ferrisalzen die Bildung des Dioxyds sehr begünstigen. E. und B. Klimenko[486]) benutzten zur Oxydation unterchlorige Säure. Der durch Brom und Quecksilberoxyd aus Manganosalzlösungen erzeugte Niederschlag reißt andere in der Lösung vorhandene Metalle (Ni, Co, Zn) zum

Teil oder vollständig mit. Ist die Lösung frei von Cl'-Ionen, so enthält der Niederschlag das Mangan vollständig als Dioxyd[153, 1286]. Auch der durch Chlor oder Brom in Gegenwart von Alkaliacetat erzeugte Niederschlag enthält Alkali oder andere Metalloxyde. Diese lassen sich durch Auswaschen nicht vollständig entfernen, selbst nicht nach dem Glühen[337, 426, 1287–1289]. Über die Bildung von hydratischem Dioxyd aus Manganosalzen durch Ozon siehe S. 687[324, 325].

Oxydation von Manganosalzen durch H_2O_2 und NH_3[1290, 1291] oder durch Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung[1292] soll das Mangan in die Dioxydform überführen, aber auch hier ist bei Anwesenheit von anderen Metallsalzen in der Lösung der Niederschlag nicht frei von deren Metalloxyden und enthält mitunter niedere Manganoxyde[331, 1069, 1293–1300, 1331].

Bei Anwendung von $KClO_3$-HNO_3-Gemischen[559, 1218, 1293] erhält man das Mangan, wenn auch nicht ganz frei von fremden Metalloxyden, so doch vollkommen in vierwertiger Form, so daß man im Niederschlag das Mangan aus dem aktiven Sauerstoff bestimmen kann. Die Lösung darf dabei keine Cl'- oder SO_4''-Ionen enthalten. Gegen Ende der Fällung soll allerdings Neigung zur Bildung von Permanganat bemerkbar werden[1301, 1302]. Nach Gooch und Austin[1303] ist die Anwendung von $NaClO_3$ vorteilhafter. Mackintosh[1304] empfiehlt, die Fällung durch abwechselnden Zusatz von $KClO_3$ und HNO_3 vorzunehmen, bis sich keine roten Dämpfe mehr zeigen, da die Reaktion nur so vollständig abläuft[1305].

Bei der Elektrolyse von Manganosalzen erhält man, wie schon mehrfach erwähnt wurde, an der Anode hydratisches Dioxyd, das allerdings oft nicht ganz den theoretischen Sauerstoffgehalt hat. Man elektrolysiert chlorfreie, verdünnte, schwach saure Manganosalzlösungen, am besten Lösungen von Manganoacetat oder -nitrat, mit schwachem Strom[1306, 1307, 1340–1342, 1389]. Siehe auch elektrolytische Oxydation von Manganosalzen S. 688.

2. Aus Permanganaten (oder Manganaten) erhielt Mitscherlich[1169] hydratisches Mangandioxyd durch Kochen mit überschüssiger Schwefel- oder Salpetersäure, Rammelsberg[1308] dagegen, indem er die Lösung von $KMnO_4$ in konzentrierter Schwefelsäure allmählich mit Wasser zersetzte[1168]. Der Wassergehalt der so erhaltenen Produkte ist wechselnd; sie enthalten Alkali und zu wenig aktiven Sauerstoff[426, 1309].

Spring und Lucion[1135] behandelten $BaMnO_4$ mit einer Lösung von $MnSO_4$ und erhielten so ein schwarzes Pulver von der Zusammensetzung des Dioxyds.

Kaliumpermanganat läßt sich ferner sowohl in neutraler wie in alkalischer Lösung durch H_2O_2 zu hydratischem Dioxyd reduzieren[1310]. Ebenso können als Reduktionsmittel auch viele organische Stoffe angewandt werden, doch sind die Fällungen, die in neutraler Lösung durch Alkohol, Glycerin, Kaliumrhodanid oder Kaliumoxalat erhalten werden, stets kaliumhaltig. Die Zusammensetzung der Niederschläge ist sehr wechselnd; die von Morawski und Stingl[1311] oder von Wright und Menke[426] angegebenen Formeln $K_2O \cdot 8MnO_2 \cdot 3H_2O$ und $K_2O \cdot 3MnO \cdot 9MnO_2$ entsprechen nur zufälligen Zusammensetzungen. Wenn daher Lumière und Seyewetz[1075] angeben, daß die durch Oxalsäure aus $KMnO_4$ erhaltene Fällung genau der Zusammensetzung $2MnO_2 \cdot H_2O$ entspricht, so ist dies in Anbetracht der sonstigen Befunde sehr wenig wahrscheinlich.

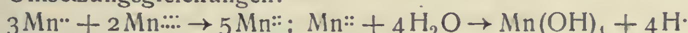
Aus der folgenden Tabelle von Gröger[1312] ersieht man die Verschieden-

heiten im Oxydationsgrade des Mangans in den Niederschlägen, die durch verschiedene Reduktionsmittel aus $KMnO_4$ erhalten werden. Die Zahlen geben die Atome aktiven Sauerstoffs an, welche an 1 MnO gebunden sind.

Reduktionsmittel	1 %ige Lösung von $KMnO_4$		0,1 %ige Lösung von $KMnO_4$	
	neutral	sauer	neutral	sauer
Sulfit	0,990	0,915	0,910	0,995
Thiosulfat	0,795	1,000	0,825	0,930
Jodkalium	0,990	1,000	0,975	0,990
Kaliumarsenit	—	0,500	—	0,720
Methylalkohol . . .	0,885	0,930	0,980	1,000
Äthylalkohol	0,905	0,985	1,000	0,985
Propylalkohol	0,965	0,995	1,000	0,985
Glycerin	0,675	0,830	0,785	0,845
Aceton	—	0,795	—	0,890
Oxalsäure	0,665	—	0,600	—

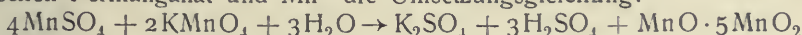
Ein oft benutzter Weg zur Bereitung von hydratischem Mangandioxyd ist die Wechselwirkung zwischen Manganosalzen und Permanganaten. Die Methode hat große analytische Wichtigkeit erreicht, da sie zur maßanalytischen Bestimmung der Manganosalze dienen kann[152—154, 1311, 1313—1318].

Die Umsetzungsgleichungen:



$$3\,Mn^{\cdot\cdot} + 2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow 5\,Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot};\quad Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O \rightarrow Mn(OH)_4 + 4\,H^{\cdot}$$

sind gewissermaßen Idealgleichungen, denn die Zusammensetzung der Niederschläge ist sehr wechselnd, und zwar erstens wegen der Aufnahme fremder Metalloxyde, dann aber auch, weil sie nur unter ganz bestimmten Bedingungen den richtigen Sauerstoffgehalt zeigen. Oft wird für die Reaktion zwischen Permanganat und $Mn^{\cdot\cdot}$ die Umsetzungsgleichung:



$$4\,MnSO_4 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2O \rightarrow K_2SO_4 + 3\,H_2SO_4 + MnO \cdot 5\,MnO_2$$

angegeben, doch entspricht sie nicht den Tatsachen; denn abgesehen von einem immer zu beobachtenden Kaliumgehalt, kann die Zusammensetzung des ausfallenden „Manganomanganits" sehr verschieden sein[154, 1301]. So fand z. B. Meineke bei der Analyse eines solchen Niederschlags die empirische Zusammensetzung $30\,MnO_2 \cdot 2\,MnO \cdot 13\,H_2O$.

Um das Mangan mit Sicherheit vollständig in vierwertigem Zustand zu erhalten, muß man das Kaliumpermanganat zur Manganosalzlösung hinzufügen, nachdem man etwa vorhandene freie Säure in der $Mn^{\cdot\cdot}$-Lösung mit gefälltem ZnO oder auch mit HgO, $BaCO_3$, $CaCO_3$ abgestumpft oder, falls die Lösung neutral war, $ZnSO_4$ hinzugesetzt hat. Der Niederschlag enthält dann alles Mangan als MnO_2 neben wechselnden Mengen von Wasser und fremdem Metalloxyd, was aber für die weiteren analytischen Operationen belanglos ist. Meineke fand bei der Analyse eines in Gegenwart von Zinksalz gefällten Niederschlags die empirische Zusammensetzung $10\,MnO_2 \cdot 2\,ZnO \cdot 7\,H_2O$, doch entspricht dies nur den zufällig gewählten Verhältnissen.

Christensen[1158] empfiehlt zur Darstellung von hydratischem Mangandioxyd die Einwirkung von Manganoacetat auf $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung. Man setzt zu einer Lösung von 79 g $KMnO_4$ in 1,5 Liter Wasser allmählich eine warme Lösung von 180 g kristallisiertem Manganoacetat in 2 Liter essigsäurehaltigem Wasser hinzu. Über die Zusammensetzung des so erhaltenen Niederschlags liegen keine Angaben vor.

Bei Anwesenheit von größeren Säuremengen liefert die Reaktion zwischen Manganosalzen und Permanganat kein oder nur wenig Dioxyd, da Mangani-

salze entstehen, die sich dann ihrerseits hydrolytisch spalten und zersetzen können.

3. Manganioxyd und Manganoxyduloxyd (oder ihre Hydrate) geben beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Manganonitrat und hydratisches Mangandioxyd, das beim Auswaschen in die Kolloidform übergeht[1135, 1281]).

Franke empfiehlt zur Darstellung von hydratischem Mangandioxyd [1105]) die Zersetzung eines Kaliummanganisulfats mit verdünnter Schwefelsäure.

4. Auch aus den braunen Lösungen der höheren Manganoxyde in konzentrierter Salzsäure erhält man beim Verdünnen mit Wasser hydratisches Mangandioxyd. Aber auch diese Fällungen enthalten gewöhnlich weniger aktiven Sauerstoff als reines MnO_2; die Zusammensetzung der wasserfreien Stoffe wurde zu $5MnO$ auf 16 bis 36 MnO_2 gefunden[426, 516, 599, 1099]).

Eigenschaften. Hydratisches Mangandioxyd kann braune bis schwarze Farbe haben; es ist stark abfärbend und zeigt häufig kleine glänzende Teilchen. Die Färbung kann bei Anwesenheit von fremden Oxyden stark verändert sein. Die Dichte ist ebenfalls sehr verschieden, da ja der Wassergehalt und der Reinheitsgrad sehr schwanken. Elektrolytisch gefälltes, hydratisches Dioxyd hat nach Wernicke[1320]) ein Dichte von 2,58. Über andere physikalische Eigenschaften siehe[1321]).

Thermochemische Werte. Thomsen[1322]) ermittelte die Bildungswärme des auf nassem Wege bereiteten Mangandioxydhydrats durch Reduktion mit Eisenvitriol und Schwefelsäure sowie aus der Wechselwirkung zwischen $KMnO_4$ und $MnSO_4$ und fand im Mittel 116330 cal. Wenn man mit Thomsen die Bildungswärme des Manganoxydulhydrats, $Mn(OH)_2$, zu 94770 cal annimmt, so erhält man für die Oxydationswärme des letzteren zu Mangandioxydhydrat 21560 cal.

Diese Zahl läßt sich nicht leicht mit derjenigen in Einklang bringen, die Berthelot aus Le Chateliers Messungen[218]) für die Oxydation des Manganoxyduls zu Dioxyd berechnet hat, nämlich 34400 cal. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die Hydratationswärme von MnO_2 stark negativ, und zwar um den Betrag von 12800 cal negativer als die (geringe positive) Hydratationswärme von MnO ist, zumal sich hydratisches Mangandioxyd nicht leicht entwässern läßt. Man muß daher die Richtigkeit der Messungen von Le Chatelier oder von Thomsen in Frage stellen. Berthelot[1323]) meint, daß die Thomsensche Zahl aus ungenauen Angaben berechnet worden ist. Die Wirkung des Kaliumpermanganats auf Mangansulfat, in neutraler oder alkalischer Lösung, führt zu einem Dioxyd von veränderlicher Zusammensetzung. In saurer Lösung muß man dagegen die Wirkung der Schwefelsäure auf die Sulfate des Kaliums und des Mangans berücksichtigen, Reaktionen, deren thermische Wirkungen sich mit den relativen Mengen, mit der Wassermenge usw. ändern. Auch einige sekundäre Wirkungen, welche bei den Versuchen Thomsens auftraten, wie die Einwirkung der Sulfate des Eisenoxyduls und des Eisenoxyds unter sich und mit Schwefelsäure, sollen in unrichtiger Weise berücksichtigt worden sein[1324]).

Elektromotorisches Verhalten des (hydratischen) Mangandioxyds. Oxydationspotential. Eine unangreifbare Platinelektrode, die elektrolytisch mit MnO_2 überzogen oder mit einem Brei von MnO_2 umgeben ist, nimmt in Lösungen von definierter $Mn^{\cdot\cdot}$- und $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration wohldefinierte Potentiale an. Die Konzentrationsabhängigkeit dieser Potentiale deutet darauf hin, daß der stromliefernde Vorgang in der Reaktion



$$MnO_2 + 4H^{\cdot} \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O + 2\oplus$$

besteht. Man kann sich zur Deutung dieses Gesamtvorgangs entweder vorstellen, daß das Mangandioxyd der unangreifbaren Elektrode nach



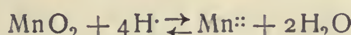
$$MnO_2 + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} + H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

eine bestimmte O_2-Beladung erteilt, die ihrerseits nach



$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^{\cdot} \rightleftarrows H_2O + 2\oplus$$

elektromotorisch wirkt, oder aber die Bildung von Ionen des vierwertigen Mangans nach



$$MnO_2 + 4H^{\cdot} \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2H_2O$$

annehmen und das Elektrodenpotential als durch den Vorgang



$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} + 2\oplus$$

bestimmt ansehen. Beide Auffassungen führen auf Grund der Theorie der Oxydationsketten zu dem gleichen Ergebnis, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Potentiale von mit MnO_2 überzogenen Elektroden der Formel:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^{\cdot}]^4}{[Mn^{\cdot\cdot}]} \text{ Volt}$$

folgt, wo ε_0 das Potential bei Einheit der Ionenkonzentrationen von $H^{\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$ in der Lösung bedeuten möge.

Die Gültigkeit dieser Formel läßt sich am besten an der Hand von Messungen von Inglis[1327] zeigen. Diese Messungen beziehen sich auf Ketten vom Typus:

Pt elektrolytisch mit MnO_2 überzogen	$MnSO_4$, H_2SO_4	KCl gesätt.	KCl, Hg_2Cl_2 0,1 n	Hg

und wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Da es sich im allgemeinen um Messungen an sehr verdünnten Lösungen handelt, kann man bei der angenäherten Berechnung von ε_0 von der unvollständigen Dissoziation der Elektrolyte absehen und aus den nachstehend angeführten gemessenen EMK-Werten E einfach nach:

$$\varepsilon_0 = E - \frac{0{,}058}{2} \cdot \log \frac{c^4_{H^{\cdot}}}{c_{Mn^{\cdot\cdot}}}$$

berechnen, wo c die Gesamtkonzentrationen an Säurewasserstoff und Manganosalz bedeuten. Der durch das Flüssigkeitspotential an der Berührungsstelle verschiedener Elektrolyte bedingte Fehler kann dabei nur gering sein, da dieses durch Zwischenschaltung der gesättigten KCl-Lösung fast ganz eliminiert war.

Mol $MnSO_4$ im Liter	Mol H_2SO_4 im Liter	E Volt (Zimmertemp.)	ε_0 in Volt bezog. auf 0,1 n Kalomelelektr.
0,01	0,05	+0,935	+0,993
0,001	0,05	0,958	0,987
0,0001	0,05	0,986	0,986
0,01	0,005	0,821	0,995
0,001	0,005	0,851	0,996
0,0001	0,005	0,874	0,990

Es ergeben sich also für ε_0 gegen die Dezinormalkalomelelektrode Werte, die nahe bei 1,00 Volt liegen; somit wird ε_0^h, d. i. der auf die Normal-

wasserstoffelektrode bezogene Wert des Normaloxydationspotentials von Mangandioxyd rund

$$\varepsilon_0^h = +1{,}35 \text{ Volt.}$$

Davon nicht sehr abweichend sind die Ergebnisse älterer Messungen von Tower[1325, 1326]), bei denen allerdings das Flüssigkeitspotential nicht eliminiert wurde. Anschließend seien einige dieser Messungen, soweit sie sich auf die konzentriertesten und verdünntesten der angewandten Lösungen beziehen, angeführt.

EMK von Ketten des Typus MnO_2 | Manganosalz, Säure | 1 n KCl, Hg_2Cl_2 | Hg bei 20° nach Tower.

Mol/l	Mol/l	E	ε_0 bezog. auf 1 n Kalomelelektr.
0,1 $Mn(NO_3)_2$	0,05 HNO_3	+0,9442 Volt	+1,066 Volt
0,00078 „	0,05 „	0,9042 „	1,055 „
0,005 $MnSO_4$	0,1 H_2SO_4	1,0088 „	1,023 „
0,005 „	0,00078 H_2SO_4	0,7910 „	1,050 „
0,1 „	0,05 „	0,9515 „	1,038 „
0,00078 „	0,05 „	0,9993 „	1,025 „

Aus den für die drei verdünntesten Lösungen berechneten ε_0-Werten folgt ε_0^h zu 1,35, 1,34, 1,32 Volt, so daß man wiederum als Ergebnis einen Wert von rund 1,35 Volt erhält.

Während die angeführten Messungen an elektrolytisch niedergeschlagenem Mangandioxydhydrat ausgeführt wurden, ermittelte Scobai[1336]) die Bedingungen zur Erlangung konstanter und reproduzierbarer EMK-Werte an fertigem Dioxyd. Man erhält nach Scobai konstante Werte, wenn die Pt-Elektroden in einen Brei von Dioxyd und H_2SO_4 eintauchen.

So wurde bei 0° gemessen gegen eine Hg | Hg_2SO_4, 1 n H_2SO_4-Elektrode:

MnO_2 als Brei in norm. H_2SO_4	EMK = + 0,628 Volt
„ „ „ „ 12 norm. H_2SO_4	0,752
„ „ „ „ 22 „ „	0,93
„ „ „ „ konz. „	1,1

Über die Bedeutung dieser Werte ist jedoch wenig auszusagen, da Art und Konzentration des an der Elektrode entstehenden Reduktionsprodukts nicht bekannt sind.

Das gleiche Bedenken gilt gegenüber Messungen von Kahlenberg und Mac Daniel[1339]) an Mangandioxyd in Lösungen von Lithiumchlorid in Wasser, Pyridin, Aceton, Amylamin und in verschiedenen Mischungen dieser organischen Stoffe mit Wasser.

Man hat mit Rücksicht auf die Abhängigkeit der MnO_2-Potentiale von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration mehrfach[1326, 1337, 1338]) versucht, vermittelst der Mangandioxydelektrode Wasserstoffionenkonzentrationen verschiedener organischer Säuren und saurer Salze zu bestimmen. Die Methode ist aber nicht anwendbar; man erhält inkonstante Werte, da Mangandioxyd durch viele organische Stoffe angegriffen wird. Auch bei der Messung alkalischer Lösungen treten Störungen ein (Tower[1326])).

Ältere Messungen an MnO_2-Elektroden siehe auch[1328–1335]).

Der oben für das Normalpotential des Mangandioxyds angegebene Wert

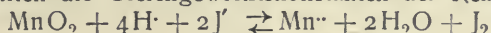
$+1{,}35$ Volt erfährt eine gewisse Bestätigung durch Messungen von Haehnel[766]) für die Zersetzungsspannung von $MnSO_4$-Lösungen.

Verdünnte $MnSO_4$-Lösungen, denen wechselnde Mengen H_2SO_4 zugesetzt waren, wurden mit einer Platinspitze als Anode der Elektrolyse unterworfen. Die Stromspannungskurve zeigt in einem Punkte, in dem die anodische Abscheidung eines braunen Niederschlags einsetzt, einen scharfen Anstieg, sinkt dann wieder, um schließlich beim Zersetzungspunkt des Wassers abermals anzusteigen. In stark sauren Lösungen bleibt die Abscheidung des braunen Niederschlags aus; dagegen tritt Bildung von roten Schlieren ein, die beim Beginn der Gasentwicklung aufhört.

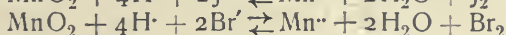
Bei der Elektrolyse von $MnSO_4$-Lösungen treten also verschiedene anodische Produkte, Manganisalz, Dioxyd, Übermangansäure, und zwar wohl nicht scharf getrennt voneinander auf. Der braune Niederschlag scheint nach mehreren übereinstimmenden Beobachtungen[1306, 1307, 1340—1342]) ein Mangandioxydhydrat zu sein; in der Tat spricht auch die Konzentrationsabhängigkeit der betreffenden Abscheidungsspannung dafür, daß MnO_2 auftritt; denn berechnet man auf Grund der Annahme, daß MnO_2-Potentiale vorliegen, nach $\varepsilon_0 = E - 0{,}0295 \log \frac{[H^{\cdot}]^4}{[Mn^{\cdot\cdot}]}$ aus den nachstehend angeführten gemessenen Potentialwerten E (bezogen auf den Wasserstoffnullpunkt) das Normalpotential ε_0, so ergeben sich leidlich konstante Werte, deren Mittel wiederum 1,35 Volt ist.

$[H^{\cdot}]$ Mol/l	$[Mn^{\cdot\cdot}]$ Mol/l	E Volt	$\varepsilon_0 = E - 0{,}0295 \log \frac{[H^{\cdot}]^4}{[Mn^{\cdot\cdot}]}$ Volt
0,1588	0,1325	+1,00	+1,367
0,7940	„	1,05	1,335
1,2704	„	1,05	1,387
3,1760	„	1,10	1,314

Haehnel versuchte auch auf chemischem Wege das MnO_2-Potential zu ermitteln, doch führten mannigfache Versuche nur zu einem orientierenden Ergebnis. Es sollten die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen:



$$MnO_2 + 4H^{\cdot} + 2J' \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O + J_2$$



$$MnO_2 + 4H^{\cdot} + 2Br' \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O + Br_2$$



$$MnO_2 + 4H^{\cdot} + 2Cl' \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O + Cl_2$$

bestimmt werden. Die Gleichgewichte der beiden ersteren Reaktionen liegen bekanntlich im allgemeinen ganz zugunsten der rechten Seiten; man könnte dem entgegenwirken, wenn man die Konzentration an J' und Br' sehr klein macht, also z. B. durch Einwirkung von MnO_2 auf die Silberhaloide. Doch gelang es Haehnel infolge störender Nebenreaktionen nicht, die Gleichgewichte zwischen MnO_2 und den beiden Silberhaloiden scharf zu ermitteln, indem unter den gewählten Versuchsbedingungen stets eine sehr langsame Bildung von JO_3' oder BrO_3' eintrat.

Auch das letzte Gleichgewicht zwischen Mangandioxyd und Chlorion liegt im allgemeinen zugunsten der rechten Seite, es läßt sich aber bereits durch eine Verringerung der $H^{\cdot}$-Konzentration in den Bereich der Meßbarkeit bringen. Leitet man nämlich Chlor in eine $MnCl_2$-Lösung passender geringer Acidität, so tritt unvollständige Fällung von Dioxydhydrat ein; doch ist es auch hier wegen eintretender Nebenreaktionen (z. B. Bildung von Mn^{III}-

Salz) sehr schwer, das Gleichgewicht quantitativ zu fassen, und außerdem würde eine Bestimmung von $Mn^{\cdots}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$ neben freiem und gebundenem Chlor große Schwierigkeiten bereiten; Haehnel hat sich daher darauf beschränkt, das Gleichgewicht durch ein Annäherungsverfahren zu bestimmen. Es wurde versucht, diejenige $H^{\cdot}$-Konzentration zu finden, bei der die Bildung des MnO_2-Niederschlags gerade ausbleibt. Eine Lösung von der Zusammensetzung:

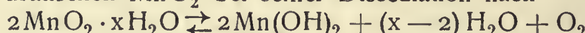
0,2202 n $MnCl_2$ 0,368 n Monochloressigs. 0,056 n Na-Monochloracetat

gab nach 12 stündigem Chloreinleiten noch einen ganz feinen Niederschlag, während eine Lösung von der Zusammensetzung:

0,2202 n $MnCl_2$ 0,379 n Monochloressigs. 0,045 n Na-Monochloracetat

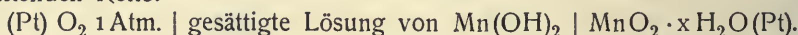
tagelang ganz klar blieb. Mit Hilfe des Chlorpotentials, der gefundenen Konzentration an freiem Chlor und der $H^{\cdot}$-Konzentration gelangt Haehnel so zu einem Werte für das MnO_2-Potential, der zwischen 1,58 und 1,57 Volt liegt, sicher aber aus prinzipiellen Gründen zu hoch ist, da die an Chlor gesättigte $MnCl_2$-Lösung keinesfalls alles Mangan in der zweiwertigen Form, vielmehr einen Teil als Mn^{III} (vielleicht auch als Mn^{IV}) enthielt. Zu der gleichen Bewertung des chemisch erhaltenen Wertes führt der Vergleich mit dem oben auf elektrochemischem Wege hergeleiteten von 1,35 Volt.

Dissoziationsdruck des (hydratischen) Mangandioxyds. Mit dem obigen Wert des Mangandioxyd-Manganopotentials von 1,35 Volt haben Sackur und Fritzmann[583]) einen angenäherten Wert für den Dissoziationsdruck des hydratischen MnO_2 bei seiner Dissoziation nach



$$2\,MnO_2 \cdot x\,H_2O \rightleftarrows 2\,Mn(OH)_2 + (x-2)\,H_2O + O_2$$

zu berechnen versucht. Dieser Druck p berechnet sich nach bekannten thermodynamischen Prinzipien aus der maximalen Arbeit A der reversibel arbeitenden Kette:



$$\text{(Pt)}\;O_2\;1\,\text{Atm.}\;\underset{\varepsilon_1}{|}\;\text{gesättigte Lösung von}\;Mn(OH)_2\;\underset{\varepsilon_2}{|}\;MnO_2 \cdot x\,H_2O\,\text{(Pt)}.$$

Es ist

$$A = 4F(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = RT \ln p,$$

wo 4F die bei der Enstehung von 1 Mol O_2 übergeführte Elektrizitätsmenge 4×96540 Coulombs und ε_1 und ε_2 die Potentialsprünge an den beiden Elektroden bedeuten. Diese sind

$$\varepsilon_1 = 1{,}23 + \frac{RT}{F} \ln [H^{\cdot}] \text{ Volt},$$

$$\varepsilon_2 = 1{,}35 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^{\cdot}]^4}{[Mn^{\cdot\cdot}]} \text{ Volt};$$

mithin

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -0{,}12 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Mn^{\cdot\cdot}]}{[H^{\cdot}]^2} = -0{,}12 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Mn^{\cdot\cdot}] \cdot [OH']^2}{k_w{}^2} \text{ Volt},$$

wo k_w die Ionenkonstante des Wassers bedeutet. Ist endlich

$$[Mn^{\cdot\cdot}] \cdot [OH']^2 = L,$$

dem Löslichkeitsprodukt von $Mn(OH)_2$, so wird

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -0{,}12 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{L}{k_w{}^2} \text{ Volt}.$$

Somit ist für die Berechnung von p die Kenntnis des Löslichkeitsprodukts von $Mn(OH)_2$ erforderlich. Setzt man hierfür nach Sackur und Fritzmann (vgl. S. 718).

$L = [Mn^{\cdot\cdot}] \cdot [OH']^2 = 4 \cdot 10^{-14}$, $k_w = [H^{\cdot}] \cdot [OH'] = 0{,}5 \cdot 10^{-14}$ bei 18^0, so wird

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = + 0{,}32 \text{ Volt}$$

und

$$A = -4 \times 96540 \times 0{,}32 = -123\,700 \text{ Voltcoulomb} = -29600 \text{ cal},$$

$$\log p = \frac{-29\,600}{2{,}3 \cdot 1{,}985 \cdot 291} = -22{,}2,$$

$$p = 6 \cdot 10^{-23} \text{ Atm. (für Zimmertemperatur).}$$

Die Kleinheit dieses Dissoziationsdruckes steht mit der Tatsache im Einklang, daß gefälltes Manganohydroxyd leicht an der Luft oxydiert wird. Der Wert hat seiner Herleitung gemäß selbstverständlich nur orientierende Bedeutung.

Chemisches Verhalten. Wasserhaltiges Mangandioxyd verliert sein Wasser über konzentrierter Schwefelsäure nur sehr langsam; selbst nach Monaten ist es noch nicht wasserfrei. Auch beim Erhitzen auf 200^0 geht nicht alles Wasser fort, dagegen beginnt schon die Sauerstoffabgabe.

Nach Morse[1345]) soll gefälltes Mangandioxyd sogar nur in Gegenwart von Permanganat beständig sein und sonst unter Sauerstoffverlust in Manganomanganite übergehen.

Mangandioxydhydrat besitzt deutlich saure Eigenschaften; es rötet Lackmus, nimmt aus Alkali- und Erdalkalilaugen erhebliche Mengen von Basen auf und setzt aus löslichen und unlöslichen Carbonaten Kohlensäure in Freiheit. Es erteilt auch neutralen Lösungen von Erdalkalisalzen, Silbersalzen, ja auch von Alkalisalzen saure Reaktion, indem es einen Teil der Basen bindet[1281, 1343, 1344]).

Die basischen Eigenschaften des Mangandioxydhydrats sind dementsprechend sehr schwach und seine Verbindungen mit Sauerstoffsäuren wenig zahlreich und wenig beständig. Sie entstehen meistens nicht direkt, sondern nur auf Umwegen.

Als Oxydationsmittel verhält sich das hydratische Dioxyd dem wasserfreien vielfach analog. Mit Aluminium-, Zink-, Chromisulfit reagiert es unter Bildung von $MnSO_4$ und den entsprechenden Hydroxyden[1125, 1346]). Beim Lösen in Überschwefelsäure entsteht $MnSO_4$ und freier Sauerstoff (wasserfreies Dioxyd wird unter diesen Bedingungen nicht reduziert[1347])). Wasserstoffperoxyd wird von Dioxydhydrat katalytisch zersetzt[1257, 1261, 1290]).

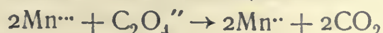
Die Oxydation der Oxalsäure durch hydratisches Mangandioxyd wurde von Skrabal[1174]) in ihrem kinetischen Verlauf untersucht. Bei dieser Reaktion treten $Mn^{\cdots}$-Ionen als Zwischenstufe auf und bilden das wesentlich wirksame oxydierende Agens. Geht man vom Mangandioxydhydrat und Oxalsäurelösung aus, so können drei Perioden des Reaktionsverlaufs unterschieden werden: eine Periode einer langsamen Anfangsreaktion: die Inkubationsperiode; eine Periode steigender Geschwindigkeit: die Induktionsperiode; eine Periode mit fallender Geschwindigkeit: die Endperiode.

Während der Inkubationsperiode wirkt MnO_2 langsam auf $H_2C_2O_4$ unter Bildung von $Mn^{\cdots}$-Ionen und CO_2 ein:



$$2MnO_2 + C_2O_4'' + 4H^{\cdot} \rightarrow 2Mn^{\cdots} + 2CO_2 + 2H_2O.$$

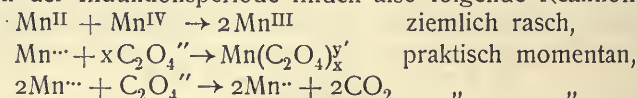
Daneben findet die praktisch momentane Reaktion



$$2Mn^{\cdots} + C_2O_4'' \rightarrow 2Mn^{\cdot\cdot} + 2CO_2$$

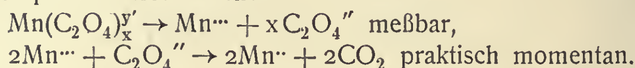
statt. In dem Maße aber, als sich $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen bilden, reagieren diese mit MnO_2

zu $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, und zwar erfolgt nunmehr die $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Bildung viel rascher als durch die Reaktion des Dioxyds mit Oxalsäure. Gleichzeitig geht ein Teil der entstandenen Manganiionen in komplexes Manganioxalat über (siehe S. 813). In der Induktionsperiode finden also folgende Reaktionen statt:



$$Mn^{II} + Mn^{IV} \rightarrow 2\,Mn^{III} \quad \text{ziemlich rasch,}$$
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + x\,C_2O_4'' \rightarrow Mn(C_2O_4)_x^{y'} \quad \text{praktisch momentan,}$$
$$2Mn^{\cdot\cdot\cdot} + C_2O_4'' \rightarrow 2Mn^{\cdot\cdot} + 2CO_2 \quad \text{„ „}$$

Während der Endperiode findet Oxydation der Oxalsäure durch $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen statt, welche von der langsam vor sich gehenden Zersetzung des Manganioxalatkomplexes herstammen:



$$Mn(C_2O_4)_x^{y'} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + x\,C_2O_4'' \quad \text{meßbar,}$$
$$2Mn^{\cdot\cdot\cdot} + C_2O_4'' \rightarrow 2Mn^{\cdot\cdot} + 2CO_2 \quad \text{praktisch momentan.}$$

Die Inkubationsperiode kann demnach wegfallen, d. h. die anfänglich bestehende Reaktionshemmung kann ausbleiben, wenn man von vornherein $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen zusetzt. Die Auflösung des Mangandioxyds in der Oxalsäure geht dann um so rascher vor sich, je größer die Manganosalzkonzentration ist, doch wird die CO_2-Entbindung in der Induktionsperiode unter diesen Bedingungen eine geringere. Um eine Vorstellung zu geben, wie sich sofort nach der Auflösung des Mangandioxyds in der Oxalsäure das Verhältnis zwischen Oxalsäureoxydation und Manganioxalatbildung gestaltet, seien hier einige Angaben von Skrabal in umgerechneter Form wiedergegeben.

Zur Auflösung gelangte Mangandioxyd, das aus einer heißen, mit $ZnSO_4$ versetzten Manganosulfatlösung durch 0,1 n $KMnO_4$ gefällt war.

Das Dioxyd wurde gelöst in	Von dem gelösten MnO_2 waren verbraucht zur	
	$H_2C_2O_4$-Oxydation	Mangani-oxalat-bildung
200 ccm n $H_2C_2O_4$ (im oxydimetr. System)	58,06 Proz.	41,94 Proz.
„ + 20 ccm n $MnSO_4$	15,90 „	84,10 „
„ + 20 ccm 5 n $KC_2H_3O_2$	52,93 „	47,07 „
„ + „ + 20 ccm n $MnSO_4$	8,44 „	91,56 „
200 ccm bei Zimmertemp. gesättigte KHC_2O_4-Lösung . .	52,82 „	47,18 „
200 ccm desgl. + 20 ccm 0,01 n $MnSO_4$	50,16 „	49,84 „
„ + 20 „ 0,1 „ „	30,64 „	69,36 „
„ + 20 „ 1 „ „	6,46 „	93,54 „

Man ersieht hieraus, daß die Bildung des Manganiions (oder des Manganioxalations) auf indirektem Wege unter der Mitwirkung der Manganoionen rascher vor sich geht als durch Reduktion des Dioxyds mittels Oxalsäure.

Mangandisulfid, MnS_2, kommt in der Natur als Hauerit in Kalinka (Ungarn) in regulären dyakisdodekaedrischen Kristallen vor. Das Mineral ist rötlichbraun bis braunschwarz und metallglänzend; Dichte 3,463; Härte 4.

Mangandisulfid wurde künstlich von de Sénarmont[635]) beim Erhitzen einer Manganosalzlösung mit Kaliumpolysulfid auf 160 bis 180° im zugeschmolzenen evakuierten Rohr erhalten; das so dargestellte Produkt war aber ziegelrot und amorph.

Hauerit wurde von Dölter in kleinen Oktaedern durch Einwirkung

von Schwefelwasserstoffwasser in zugeschmolzenen Gefäßen auf $MnCl_2$, Mangandioxyd oder Manganite erhalten.

Zu den wenigen Salzen des vierwertigen Mangans gehören die **Doppeljodate**[1165]. $K_2Mn(JO_3)_6$. Zur Darstellung erhitzt man Jodsäurelösung mit gefälltem MnO_2 und einem Überschuß von KJO_3 kurz zum Sieden; man erhält nach dem Auswaschen ein kristallinisches Pulver von mikroskopisch kleinen, fast kubischen, braunvioletten Kristallen.

$(NH_4)_2Mn(JO_3)_6$ wird wie das Kaliumsalz erhalten, dem es auch ähnelt.

$BaMn(JO_3)_6$ entsteht bei mehrtägiger Einwirkung von Jodsäurelösung auf gepulvertes Bariumjodat und hydratisches Mangandioxyd bei etwa 95°. Es bildet gut ausgebildete mikroskopische Kristalle.

Mangandioxydsulfat. Die Bildung von Verbindungen des Mangandioxyds mit H_2SO_4 wurde zuerst von Frémy[1168]) bei der Einwirkung von etwa 70proz. Schwefelsäure auf $KMnO_4$ beobachtet.

Nach einem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik[385]) erhält man Sulfate des Mangandioxyds auf mehrfache Weise. Lösungen von Manganosulfat in Schwefelsäure von 45° Bé (13 bis 14 Proz. $MnSO_4 \cdot 4H_2O$) werden bei 50 bis 60° mit einer Blei-, Bleidioxyd- oder Platinanode unter Rühren elektrolysiert. Der Kathodenraum wird durch ein Diaphragma getrennt gehalten. Die Anodenstromdichte soll 5 bis 16 Amp./qdm betragen. Es entsteht eine tiefbraun gefärbte Lösung, die aber nicht alles Mangan in der vierwertigen Form, sondern wenigstens 15 bis 20 Proz. als Manganisulfat enthält. Die Stromausbeuten, welche bei Innehaltung der Bedingungen des B.A.S.F.-Patents nicht höher als 50 Proz. sind, können durch Zusatz von Chromsäure bedeutend verbessert werden[388]).

Mangandioxydsulfatlösungen werden auch durch Oxydation von $MnSO_4$ in H_2SO_4 (von 40 bis 60° Bé) mittelst PbO_2 bei 50 bis 60° erhalten. Es entsteht zunächst eine rote Lösung oder eine Abscheidung von Manganisulfat, bei weiterem Eintragen von PbO_2 bildet sich aber schließlich eine braune Lösung von $Mn(SO_4)_2$. Die Oxydation durch Chromsäure verläuft schlechter und unvollständiger.

Beim Eintragen von Kaliumpermanganat und Natriumsulfit in Schwefelsäure von 55° Bé erhält man ebenfalls die tiefbraune Lösung von $Mn(SO_4)_2$. Auch Ferrosulfat läßt sich als Reduktionsmittel anwenden.

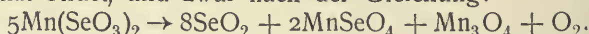
Endlich kann man auch Manganosulfat in schwefelsaurer Lösung bei etwa 50 bis 60° mit $KMnO_4$ oxydieren. Wenn die Lösung genügend konzentriert ist, scheidet sich beim Erkalten das Salz $Mn(SO_4)_2$ in schwarzen Kristallen aus, welche sich in Schwefelsäure von 40 bis 60° Bé mit tiefbrauner Farbe glatt lösen, während sich bei Anwendung von Wasser oder verdünnter Säure Mangandioxydhydrat abscheidet. In Schwefelsäure von 40° Bé löst sich $Mn(SO_4)_2$ zu 15 Proz.; in solcher von 55° Bé nur zu 4 bis 5 Proz. Beim Erhitzen auf über 80° bleiben die Lösungen unverändert, höher erhitzt geben sie Sauerstoff ab unter Bildung von $Mn_2(SO_4)_3$.

Das Mangandioxydsulfat läßt sich als Oxydationsmittel bei organischen Synthesen anwenden. Nach dem D.R.P. 175295 der B.A.S.F. wird z. B. $Mn(SO_4)_2$ dazu benützt, um aromatische Kohlenwasserstoffe mit Methylgruppen oder substituierten Methylgruppen zu Aldehyden oder Säuren zu oxydieren. Mangandioxydsulfat wirkt dabei günstiger als Mischungen von

MnO_2 und H_2SO_4 und bietet auch den Vorteil, daß es sich nach erfolgter Reaktion immer wieder regenerieren läßt.

$5K_2SO_4 \cdot Mn_{10}(SO_4)_{16}$, eine Verbindung von Mangandioxydsulfat mit Manganisulfat und Kaliumsulfat, wird von Franke[122]) beschrieben und als $2Mn(SO_4)_2 \cdot 4Mn_2(SO_4)_3 \cdot 5K_2SO_4$ oder $6Mn(SO_4)_2 \cdot 4MnSO_4 \cdot 5K_2SO_4$ formuliert. Um das Salz zu erhalten, trägt man $KMnO_4$ nach und nach in mäßig konzentrierte Schwefelsäure ein, wobei sich Sauerstoff entwickelt und die Flüssigkeit zuerst rot, dann braun wird. Wenn die Säure mit $KMnO_4$ gesättigt ist, erwärmt man die Flüssigkeit, wobei sich das Salz unter Sauerstoffentwicklung ausscheidet. Es bildet schöne, bordeauxrote Kristalle, die sich in verdünnter H_2SO_4 mit brauner, in konzentrierter mit violetter Farbe auflösen.

Mangandioxydselenit[1173]), $Mn(SeO_3)_2$, entsteht bei der Einwirkung von frisch bereitetem, noch feuchtem Mangandioxyd auf SeO_2-Lösung als orangegelbes, kristallinisches Pulver, das in Wasser, verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure praktisch unlöslich ist. Mercuro-, Cuprosalze, Ferrocyankalium, arsenige Säure werden von dem Salz oxydiert. Beim Erhitzen auf 400° geht fast alles Selen als SeO_2 fort. Die Zersetzung erfolgt derart, daß sich zuerst Manganoselenat bildet, und zwar nach der Gleichung:



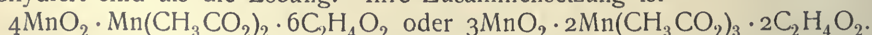
$$5Mn(SeO_3)_2 \rightarrow 8SeO_2 + 2MnSeO_4 + Mn_3O_4 + O_2.$$

Später tritt auch Zersetzung des Selenats ein, doch bleiben in dem Rückstand noch mehrere Prozent Selen zurück.

Über den Übergang in Manganiselenite siehe S. 808 und [826]).

Mangantetracetat. Schönbein[1348]) fällte aus einer Lösung von Mennige in Eisessig das Blei durch $MnSO_4$ aus und erhielt dabei ein tief rotbraunes Filtrat, in dem er $Mn(CH_3CO_2)_4$ neben $Mn(CH_3CO_2)_2$ annahm. Die Lösung, die stark oxydierende Eigenschaften zeigt, soll in der Kälte allmählich, rascher in der Wärme Mangandioxydhydrat abscheiden. Sie wird durch H_2O_2 unter Sauerstoffentwickelung entfärbt[1349]). Es ist aber wahrscheinlich, daß eine derartige Lösung nur Manganiacetat enthält.

Ein komplexes Acetat, das vierwertiges und dreiwertiges (oder zweiwertiges) Mangan enthält, haben Meyer und Best[544]) in fester Form erhalten. Kühlt man die braune Lösung, die bei Einwirkung von Eisessig auf fein gepulvertes $KMnO_4$ entsteht, ab, so scheiden sich olivgrüne bis schwarze, wohlausgebildete Kristalle aus, die homogene Ausbildung zeigen und höher oxydiert sind als die Lösung. Ihre Zusammensetzung ist



$$4MnO_2 \cdot Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 6C_2H_4O_2 \text{ oder } 3MnO_2 \cdot 2Mn(CH_3CO_2)_3 \cdot 2C_2H_4O_2.$$

Sie halten sich, nach dem Trocknen über Ätzkalk, in einer trockenen Atmosphäre sehr lange unverändert. In Eisessig lösen sie sich nicht mehr auf, mit Wasser zersetzen sie sich sofort.

Manganite[1350]). Die Säureeigenschaften des Mangandioxydhydrats oder der manganigen Säure sind zwar deutlich ausgesprochen, aber doch sehr schwach; die sich von MnO_2 ableitenden Salze sind daher zum großen Teil aus mehreren Mangandioxydresten aufgebaut, sind also Polymanganite. Anscheinend am besten definiert sind die auf trockenem Wege dargestellten Manganite. Diese sind kristallisiert, unlöslich in Wasser und entstehen durch Zersetzung von Manganaten oder Permanganaten beim Erhitzen für sich oder in Gegenwart von anderen schmelzbaren Salzen. Manche Angaben über die so dargestellten Verbindungen sind aber doch so

ungewöhnlich, daß man sie nicht ohne Bedenken annehmen kann (siehe unter Alkalimanganite).

Die auf nassem Wege dargestellten Manganite sind meistens amorph; sie entstehen immer dann, wenn aus einer Lösung, die ein Salz eines anderen Metalls enthält, Mangandioxyd abgeschieden wird. Sie sind ebenfalls unlöslich in Wasser, werden aber durch dieses mehr oder weniger hydrolysiert, so daß ihre Zusammensetzung sehr wechseln kann. Sie enthalten auch oft nicht alles Mangan in vierwertiger Form. Die in der Literatur vorliegenden Angaben sind daher nicht selten miteinander im Widerspruch.

Natürliche Manganite. Manche Mineralien werden als Manganite aufgefaßt. So soll z. B. Psilomelan im wesentlichen $MnO_2 \cdot 2H_2O$ sein, in dem mehr oder weniger Wasser durch BaO oder MnO ersetzt ist[1194, 1352]. Wad[1352]) oder Manganschaum enthält MnO_2 neben MnO, BaO, CaO, MgO, PbO, CoO, CuO, K_2O, H_2O und außerdem Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2. Varvicit ist nach Walker[1351]) nahezu $BaO \cdot MnO \cdot 8MnO_2 \cdot 3H_2O$ (SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3). Crednerit soll $MnO_2 \cdot MnO \cdot CuO$ (BaO, CaO) sein.

Kaliummanganite[1355]). Rousseau erhielt beim Erhitzen von Kaliummanganat mit Kaliumcarbonat und Chlorkalium auf dem Bunsenbrenner auf etwa 600° (Dunkelrotglut) und Ausziehen des Produkts mit siedendem Wasser schwarze Blättchen von der Zusammensetzung $K_2O \cdot 16MnO_2 \cdot 6H_2O$. Diese Verbindung soll zwischen 130 und 200° ihr gesamtes Wasser verlieren. Schmilzt man aber das obige Gemenge vollkommen, d. h. steigert man die Temperatur auf 700 bis 800°, so erhält man ein Produkt von der Zusammensetzung $K_2O \cdot 8MnO_2 \cdot 3H_2O$ in großen, schwarzen Blättchen. Diese Kristalle sollen bei 150 bis 160° fast das ganze Wasser verlieren. Bei der höchsten Temperatur, die durch den Bunsenbrenner erreicht werden kann, d. h. 800 bis 1000°, soll wieder $K_2O \cdot 16MnO_2 \cdot 6H_2O$ erhalten werden. Beim Erhitzen eines Gemenges von Permanganat und KCl auf Orangerotglut erhielt Rousseau $K_2O \cdot 32MnO_2 \cdot 10H_2O$ in schwarzen Blättchen. Die Temperatur war so hoch, daß KCl verflüchtigt wurde.

Diese Angaben von Rousseau sind sehr widerspruchsvoll. Waren die angewandten Stoffe wasserfrei, so ist nicht ersichtlich, woher das Kristallwasser der Manganite kommt; waren sie wasserhaltig, so erscheint es sonderbar, daß die isolierten kristallinischen Manganite das Kristallwasser bei einer Temperatur verlieren, die mehrere hundert Grad unter der Entstehungstemperatur liegt, zumal es Rousseau für die weiter unten besprochenen Natriummanganite ausgeschlossen hat, daß sie ihren Wassergehalt erst während des Auswaschens mit Wasser aufnehmen. Es ist auch nicht leicht verständlich, wieso die Verbindung $K_2O \cdot 16MnO_2 . 6H_2O$ bei 600° und bei 1000° entstehen soll, nicht aber bei dazwischen liegenden Temperaturen.

Nach Rammelsberg[1308]) entspricht der Glührückstand von $KMnO_4$ annähernd der Formel $K_2O \cdot 2MnO_2 = K_4Mn_4O_{10}$ (Verbindung?). Dieser Rückstand hinterläßt, mit Wasser gewaschen, nach Rammelsberg $K_2O \cdot 5MnO_2 \cdot xH_2O$; nach Morawski und Stingl[1311]) $K_2O \cdot 8MnO_2 \cdot 3H_2O = KH_3Mn_4O_{10}$.

Solstein[1356]) hat das Manganit $KH_3Mn_4O_{10}$ bei der Einwirkung von Jod auf Kaliumpermanganat erhalten, während Gläser[1357]) denselben Stoff bei Anwendung von Thiosulfat an Stelle des Jods erhalten haben will. Hönig und Zatzek[1358]) bestreiten die Richtigkeit dieses Befundes; nach ihnen hat der aus alkalischer Lösung mit Thiosulfat ausfallende Stoff die Zusammensetzung

$KH_3Mn_3O_8$. Auch bei der Reduktion von $KMnO_4$ in neutraler Lösung durch Alkohol, Glycerin, Rhodankalium, Kaliumoxalat wollen Morawski und Stingl $KH_3Mn_4O_{10}$ erhalten haben.

Wright und Menke[426]) bestreiten überhaupt die Existenz dieses Manganits; nach ihnen erhält man wechselnde Produkte, z. B. $K_2O \cdot 3MnO \cdot 9MnO_2$, $2K_2O \cdot 13MnO \cdot 22MnO_2$ oder $3K_2O \cdot 2MnO \cdot 18MnO_2$, wenn man vom H_2O-Gehalt absieht. Nach denselben Autoren wird bei der Reduktion von $KMnO_4$ durch SO_2 in der Kälte ein Manganit $K_2O \cdot 2MnO \cdot 12MnO_2$ erhalten.

Leitet man Kohlensäure in alkalische Kaliummanganatlösung ein, so erhält man neben $KMnO_4$ einen gelben, wasserhaltigen Niederschlag von der annähernden Zusammensetzung $K_2O \cdot 5MnO_2 \cdot xH_2O$ (siehe oben)[1281]). Das ursprüngliche Produkt enthält nach Gorgeu noch mehr Alkali, denn wenn man statt mit reinem Wasser mit 0,3 oder 1 prozentiger Kalilauge wäscht, so hat der Rückstand die Zusammensetzung $K_2O \cdot 4MnO_2$ und $K_2O \cdot 3MnO_2$[321, 1157, 1359]).

Aus $KMnO_4$-Lösung und H_2O_2 erhält man ebenfalls Alkalimanganomanganite von wechselnder Zusammensetzung[1360—1361]).

Die Oxydation des Manganohydroxyds durch Luft bei Gegenwart von KOH führt zu einer braunen Masse, etwa von der Zusammensetzung $K_2O \cdot 25MnO \cdot 27MnO_2 \cdot xH_2O$ (d. h. fast Mn_2O_3 aq)[321, 1157]).

Durch Behandeln von Mangandioxydhydrat mit verdünnter Kalilauge oder Kaliumcarbonatlösung bildet sich nach Gorgeu[1281]) ein Kaliummanganit von der annähernden Zusammensetzung $K_2O \cdot 15MnO_2 \cdot xH_2O$. Wright und Menke[426]) fanden nach dem Waschen mit heißem Wasser $4K_2O \cdot 21MnO_2 \cdot 19H_2O$; Morawski und Stingl[1311]) nach dem Trocknen auf 100° $K_2O \cdot 8MnO_2 \cdot 3H_2O$.

Es ist sehr schwer zu sagen, inwieweit hier definierte Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen vorliegen; man könnte mit van Bemmelen[1344, 1362]) annehmen, daß die von den verschiedenen Forschern erhaltenen und analysierten Präparate Zersetzungsprodukte und Gemische eines oder einiger weniger Kaliummanganite seien. Im großen und ganzen erweckt aber ein Überblick über die angeführten Beobachtungen den Eindruck, daß man es wenigstens bei den aus wässerigen Lösungen erhaltenen Produkten mit Adsorptionen von K_2O an amorphem MnO_2 zu tun hat.

Natriummanganite. Rousseau beschrieb zuerst die wasserfreien Natriummanganite $Na_2O \cdot 12MnO_2$ und $Na_2O \cdot 5MnO_2$[1363]); er teilte aber später mit[1364]), daß diese Natriummanganite wasserhaltig wären. Bezüglich dieser letzteren Angaben Rousseaus gelten dieselben Bedenken wie für seine Beobachtungen an Kaliummanganiten. Nach Rousseau wird Natriumpermanganat bei 300° in ein Gemisch von Manganit und Alkali umgewandelt. Durch Auswaschen des Erhitzungsprodukts mit heißem Wasser erhält man kleine schwarze, mikroskopische Kristalle von $Na_2O \cdot 8MnO_2 \cdot 5H_2O$. Von dem Kristallwasser gehen vier Mole zwischen 150° und 180° weg, das letzte erst bei 250°; das entwässerte Produkt ist noch bei 440° beständig.

Rousseau untersuchte ferner die Zersetzung des Natriummanganats beim Erhitzen mit NaCl. Gegen 700° bildet sich $Na_2O \cdot 12MnO_2 \cdot 4H_2O$, gegen 1000° dagegen $Na_2O \cdot 16MnO_2 \cdot 8H_2O$. Zwischen 1200° und 1300° tritt wieder die Verbindung $Na_2O \cdot 8MnO_2 \cdot 5H_2O$ auf; wenn endlich die Erhitzung bis zur Weißglut getrieben wird, erhält man wieder $NaO_2 \cdot 12MnO_2 \cdot 4H_2O$. Die letztere Verbindung soll ihr Kristallwasser zwischen 130° und 170° verlieren;

das Manganit $Na_2O \cdot 16MnO_2 \cdot 8H_2O$ gibt zwischen 150° und 180° 7 Mole Wasser ab, das letzte erst bei 250°. Um dem Einwand zu begegnen, daß die Verbindung ihren Wassergehalt erst während des Auswaschens aufgenommen hätte, nahm Rousseau[1365]) die Reinigung mit Glycerin und Alkohol vor und kam zu dem gleichen Ergebnis.

Auf nassem Wege wurden Natriummanganite in ähnlicher Weise wie die Kaliumverbindungen dargestellt. Durch Behandeln von gefälltem Mangandioxyd mit Natronlauge erhielt Gorgeu[1281]) $Na_2O \cdot 15MnO_2 \cdot xH_2O$.

Calciummanganite. Beim Erhitzen einer Mischung von $CaCl_2$, CaO und wasserfreiem $MnCl_2$ entstehen je nach der Höhe der Temperatur verschiedene Calciummanganite. Bei Weißglut wurde nach stundenlangem Erhitzen eine Schmelze erhalten, aus der sich $2CaO \cdot MnO_2$ in braunroten Kristallen isolieren ließ[1366]). Bei niederen Temperaturen und kürzerer Erhitzungsdauer bekam Rousseau andere Produkte:

$CaO \cdot MnO_2$. Kurze, glänzende, schwarze, irisierende Prismen[1367]).

$CaO \cdot 2MnO_2$[1366, 1367]).

$CaO . 3MnO_2$. Feine schwarze Nadeln[1368]).

$CaO \cdot 5MnO_2$ erhielt Risler[1369]) beim Erhitzen von $KMnO_4$ und $CaCl_2$ auf Rotglut und Ausziehen der Masse mit Wasser als schwarzes, kristallinisches Pulver.

$3CaO \cdot MnO_2$ (?)[1370]) soll beim Erhitzen von Mn oder MnO im Kohletiegel innerhalb eines mit Kalk gefütterten elektrischen Ofens entstehen. Die Versuchsbedingungen können für eine Oxydation des Mangans oder Manganoxyduls kaum günstig gewesen sein, dennoch scheinen die angegebenen Eigenschaften des Stoffes für ein Manganit zu stimmen.

Auf nassem Wege wurde von Gorgeu[1281]) beim Eingießen von $Mn(NO_3)_2$-Lösung in überschüssigen Chlorkalk $CaO \cdot MnO_2 \cdot xH_2O$ als zerfließliches Produkt erhalten. Die auf nassem Wege bereiteten Calciummanganite spielen bei der Weldonschen Braunsteinregeneration bei der technischen Chlordarstellung eine wichtige Rolle.

Strontiummanganite, $SrO \cdot MnO_2$, $SrO \cdot 2MnO_2$, $SrO \cdot 5MnO_2$, bilden sich wie die Calciumverbindungen[1636, 1369]).

Bariummanganite:

$BaO \cdot MnO_2$ wurde durch Erhitzen von $MnCl_2$ und $BaMnO_4$ auf 1500 bis 1600°, oder aus $BaBr_2$, BaO und $MnCl_2$ in ähnlicher Weise wie die Calciumverbindung erhalten. Es bildet schwarze, glänzende Blättchen oder Nädelchen von der Dichte 5,85, die dem Silicium ähneln[1368, 1371]).

$BaO \cdot 2MnO_2$, bei vielstündigem Erhitzen von Bariumpermanganat auf 320° bei Ausschluß von Feuchtigkeit erhalten, bildet ebenfalls glänzende, schwarze Blättchen[1355]).

$BaO \cdot 5MnO_2$[1369]) ist dunkelolivengrün.

$BaO \cdot 7MnO_2$ wurde beim Erhitzen von Bariumpermanganat unter Luftzutritt auf 320° und Behandeln mit HCl-haltigem Wasser erhalten.

$BaO \cdot 8MnO_2 \cdot 3H_2O$ wollen Morawski und Stingl[1311]) aus dem entsprechenden Kaliumsalz durch $BaCl_2$ erhalten haben. Bei der Einwirkung von H_2O_2 auf $Ba(MnO_4)_2$ soll ein Manganit von der Zusammensetzung $BaO \cdot MnO_2 \cdot H_2O$ entstehen.

Magnesiummanganite. Ein von Dufau[1370]) im elektrischen Ofen erhaltenes Manganit ist wenig gut definiert; ebenso die auf nassem Wege aus Manganosalzen und Permanganat bei Gegenwart von Magnesiumsalzen be-

reiteten Manganite[1160]. Nach Weldon[1373]) entsteht beim Erhitzen von Magnesium- und Manganochlorid bei Luftzutritt das Manganit $2MgO \cdot MnO_2$.

Zinkmanganite. $ZnO \cdot 5MnO_2$ wurde von Risler[1369]) in analoger Weise wie die entsprechenden Erdalkaliverbindungen erhalten. Dunkelrotbraun, kristallinisch.

Salinger[1164]) erhielt beim Behandeln einer Lösung von $MnSO_4$ und $ZnSO_4$ mit Ammoniumpersulfat einen Niederschlag, der hauptsächlich aus MnO_2 mit nur wenig ZnO bestand, dagegen bildete sich aus K_2MnO_4 und $ZnSO_4$ ein Niederschlag von der annähernden Zusammensetzung $6ZnO \cdot 2MnO_2 \cdot 15H_2O$. Bei Anwendung alkalischer Kaliummanganatlösungen wurden noch ZnO-reichere Niederschläge erhalten.

Kobaltmanganite. $CoSO_4$, $KMnO_4$ und H_2O liefern $CoO \cdot MnO_2 \cdot 2H_2O$ als braunen Niederschlag[1164]) und $CoO \cdot 6MnO_2$ [1160]).

Manganomanganite. Unter dieser Bezeichnung werden solche Mangansauerstoffverbindungen verstanden, deren Zusammensetzung zwischen Mn_2O_3 und MnO_2 fällt. Ob sie zweiwertiges oder dreiwertiges Mangan neben vierwertigem enthalten, läßt sich nicht entscheiden. Viele von diesen Oxyden sind wasserhaltig. Die meisten entsprechen keinem einfachen Atomverhältnis. Als definierte Verbindungen werden gewöhnlich die folgenden angegeben:

$2MnO \cdot 3MnO_2$ erhielt Franke[122]) durch Zersetzen von $Mn_{10}(SO_4)_{16} \cdot 5K_2SO_4$ mit Wasser in gelblichen, glänzenden Blättchen, die in dichten Massen braunschwarz erscheinen. Das Oxyd geht in Berührung mit seiner Mutterlauge in $MnSO_4$ und Mangandioxydhydrat über.

$MnO \cdot 2MnO_2$ bleibt zurück[996]), wenn man möglichst lockeres $MnCO_3$ an der Luft auf 300° erhitzt.

$MnO \cdot 4MnO_2$ wurde von Gorgeu ebenso wie das folgende Manganopentamanganit erhalten.

$MnO \cdot 5MnO_2$ wird mehrfach angeführt und soll sich unter sehr verschiedenen Bedingungen bilden. Es kann auch wasserhaltig auftreten (s. S. 825). Die Angaben der verschiedenen Forscher über dieses Oxyd weichen sehr voneinander ab[1215, 1262, 1281, 1282, 1283, 1374, 1375]). Lepierre[802]) hielt $MnSO_4$ und KNO_3 während einiger Stunden in geschmolzenem Zustand, wobei sich $MnO \cdot 5MnO_2$ als braunes kristallinisches Pulver vom spezifischen Gewicht 3,41 abschied.

$MnO \cdot 10MnO_2$ (siehe S. 824) soll bei der Oxydation von Manganosalzen mit HNO_3 oder $KClO_3$ in salpetersaurer Lösung entstehen[1135, 1293, 1305]).

Ein Ferrimanganit, $3Fe_2O_3 \cdot 10MnO_2 \cdot 3H_2O$, entsteht aus einer Lösung von Eisenammoniumalaun und Manganammoniumsulfat durch $(NH_4)_2S_2O_8$ [1164]). Bei Anwendung des Aluminium- oder Chromammoniumalauns erhält man kein Manganit, sondern nahezu reines Mangandioxydhydrat.

Chromimanganit, $Cr_2O_3 \cdot 3MnO_2 = Cr_2(MnO_3)_3$ [832]). Die klare, gelbbraune Flüssigkeit, die man beim Vermischen normaler Lösungen von $MnCl_2$- und Na_2CrO_4 erhält, scheidet nach kurzer Zeit einen dunkelbraunen Niederschlag von Chromimanganit mit wechselnden Mengen von Wasser ab. Es bildet sich nach der Gleichung: $3MnCrO_4 \rightarrow CrO_3 + Cr_2(MnO_3)_3$. Mit verdünnter H_2SO_4 oder NaOH bildet es Chromsäure.

Kupfermanganite. Salinger[1164]) bemerkte beim Fällen von $MnSO_4$-Lösungen mit $(NH_4)_2S_2O_3$ bei Anwesenheit von Kupfersalzen Andeutungen

für die Bildung von Manganiten. Fällung einer Lösung von $CuSO_4$ und $KMnO_4$ durch H_2O_2 ergab einen Niederschlag von der Zusammensetzung $4CuO \cdot MnO \cdot 7MnO_2 \cdot 8H_2O$.

Bleimanganite, $PbO \cdot 5MnO_2$ [1369]), $PbO \cdot MnO_2$ [1377]). Wird $PbMnO_4$ mit einer reduzierenden Flüssigkeit gekocht, so geht es rasch in praktisch unlösliches $PbMnO_3$ über. Dieses Manganit erleidet weder in neutraler noch in alkalischer Lösung eine Zersetzung und kann durch Erhitzen an der Luft oder unter Mitwirkung von überhitztem Wasserdampf wieder in $PbMnO_4$ verwandelt werden.

Quecksilbermanganit, $HgO \cdot 8MnO_2 \cdot 3H_2O$ [1281]).

Silbermanganite. $Ag_2O \cdot MnO_2$ bildet sich [1310]) bei gemäßigter Einwirkung von H_2O_2 auf eine kalt gesättigte Lösung von $AgMnO_4$ als brauner Niederschlag.

$Ag_2O \cdot 8MnO_2 \cdot 3H_2O$ entsteht aus dem entsprechenden Kaliumsalz [1281]).

$Ag_2O \cdot 10MnO_2 \cdot 3H_2O$ entsteht bei der Reaktion von $Mn(NO_3)_2$, $AgNO_3$ und $(NH_4)_2S_2O_8$ [1164]).

Komplexe Manganite. Die Schwäche der manganigen Säure äußert sich nicht nur in ihrer Neigung, vorwiegend Polymanganite zu bilden, sondern auch in der Fähigkeit, sich mit anderen schwachen Säuren zu komplexen Anionen zu kondensieren. Es sind Verbindungen der manganigen Säure mit Molybdän- und Wolframsäure bekannt, außerdem, ähnlich wie bei der Borsäure, Kondensationsprodukte mit organischen Polyalkoholen, z. B. mit Glycerin.

Natriumdiglycerylmanganit, $Na_2[Mn(C_3H_5O_3)_2]$ [1378]). Zur Darstellung erhitzt man frisch gefälltes Mangandioxyd mit Glycerin und Natronlauge. Natriumdiglycerylmanganit ist im feuchten Zustand lebhaft scharlachrot, im trockenen blaß gelblichrot. Es zersetzt sich bei 160 bis 170°. Es löst sich in einer Mischung von Alkohol und Glycerin mit intensiv blutroter Farbe auf. In Alkohol und Äther ist es praktisch unlöslich.

Strontiumdiglycerylmanganit, $Sr[Mn(C_3H_5O_3)_2]$, bildet sich in ähnlicher Weise wie das Natriumsalz bei Anwendung von Strontiumhydroxyd als hell ockergelbes, mikroskopisches Pulver.

Molybdomanganite [841, 1379—1385]). Die Verhältnisse dieser komplexen Salze sind noch nicht geklärt; Verbindungen, die von einem Beobachter erhalten wurden, konnten von anderen nicht wieder hergestellt werden.

Struve beschrieb zuerst Kalium- und Ammoniumverbindungen, denen er die allgemeine Formel $5R_2O \cdot Mn_2O_3 \cdot 16MoO_3 \cdot 12H_2O$ zuerteilte, die aber anders zusammengesetzt zu sein scheinen. Péchard stellte Kalium- und Ammoniumsalze von der Zusammensetzung $3R_2O \cdot MnO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot xH_2O$ dar, während Rosenheim nnd Itzig bei der Wiederholung der Péchardschen Versuche $2(NH_4)_2O \cdot K_2O \cdot MnO \cdot MnO_2 \cdot 10MoO_3 \cdot 5H_2O$ und $3K_2O \cdot MnO_2 \cdot 8MoO_3 \cdot 5H_2O$ erhielten. Friedheim mit Mitarbeitern untersuchte den Gegenstand von neuem und erhielt die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Verbindungen:

$2(NH_4)_2O$	$\cdot MnO_2 \cdot$	$7MoO_3 \cdot$	$5H_2O$
$3K_2O$	$\cdot MnO_2 \cdot$	$8MoO_3 \cdot$	$3H_2O$ (bzw. $5H_2O$)
$3[K_2, (NH_4)_2]O$	$\cdot MnO_2 \cdot$	$8MoO_3 \cdot$	$4H_2O$
$3[K_2, (NH_4)_2, Mn]O$	$\cdot MnO_2 \cdot$	$8MoO_3 \cdot$	$4H_2O$
$3(NH_4)_2O$	$\cdot MnO_2 \cdot$	$9MoO_3 \cdot$	$6H_2O$ (bzw. $7H_2O$, $8H_2O$)
$3K_2O$	$\cdot MnO_2 \cdot$	$9MoO_3 \cdot$	$5H_2O$

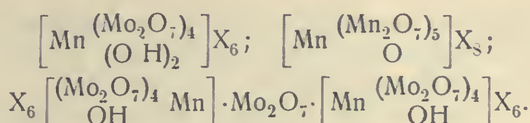
$3(Na_2, Mn)O$	$\cdot MnO_2 \cdot$	$9MoO_3 \cdot$	$15H_2O$	
$3[(NH_4)_2, Mn]O$	$\cdot MnO_2 \cdot$	$9MoO_3 \cdot$	$6H_2O$	(bzw. $7H_2O$)
$3[(NH_4)_2, K_2, Mn]O$	$\cdot MnO_2 \cdot$	$9MoO_3 \cdot$	$7H_2O$	
$3[K_2, Mn]O$	$\cdot MnO_2 \cdot$	$9MoO_3 \cdot$	$6H_2O$	(bzw. $8H_2O$)
$3[(NH_4)_2, Mn]O$	$\cdot MnO_2 \cdot$	$10MoO_3 \cdot$	$10H_2O$	(bzw. $8H_2O$)
$3[(NH_4)_2, K_2, Mn]O$	$\cdot MnO_2 \cdot$	$10MoO_3 \cdot$	$10H_2O$	(bzw. $6H_2O$)
$4[(NH_4)_2, Mn]O$	$\cdot MnO_2 \cdot$	$10MoO_3 \cdot$	$6H_2O$	
$4[(NH_4)_2, K_2, Mn]O$	$\cdot MnO_2 \cdot$	$10MoO_3 \cdot$	$5H_2O$	
$4(NH_4)_2O$	$\cdot MnO_2 \cdot$	$11MoO_3 \cdot$	$7H_2O$	
$4[K_2, (NH_4)_2]O$	$\cdot MnO_2 \cdot$	$11MoO_3 \cdot$	$7H_2O$	
$4[(NH_4)_2, Mn]O$	$\cdot MnO_2 \cdot$	$11MoO_3 \cdot$	$8H_2O$.	

Auch diese Ergebnisse bringen keine volle Klarheit. Dabei ist zu bedenken, daß das Problem der Konstitution der sogenannten Komplexsäuren an sich schon so verwickelt ist, daß es nicht aussichtsvoll erscheint, Salze solcher Säuren zu untersuchen, in denen gleichzeitig mehrere Kationen enthalten sind; denn man muß die Möglichkeit im Auge behalten, daß unlösliche Salze als undissoziierte Molekeln an der Konstitution dieser Verbindungen teilnehmen können, wie dies z. B. das Silberrhodanid in den Rhodanatokobaltiaken tut. Immerhin geht aus den Untersuchungen von Friedheim so viel hervor, daß in den Mn^{II} enthaltenden Verbindungen niemals das Verhältnis $MnO : MnO_2$ gleich 1 : 1 oder ein anderes ganzzahliges ist, und daß sich nur dann rationelle Formeln aufstellen lassen, wenn man die Salze nicht als Derivate von Mn_2O_3, sondern als solche des Mangandioxyds auffaßt und dem zweiwertigen Mangan dieselbe Rolle wie den Alkalimetallen zuerteilt. Damit stimmen auch Versuchsergebnisse von Hall überein. Bei der Reaktion von Lösungen von Kaliumtrimolybdat und $MnSO_4$ in Gegenwart von Oxydationsmitteln, z. B. Bromwasser, erhielt er kaliumhaltige Salzausscheidungen, in denen der Mangangehalt mit der angewandten $MnSO_4$-Menge wechselte. Aus allen diesen Abscheidungen erhielt er jedoch durch Doppelumsetzung mit $BaCl_2$ ein Bariumsalz von konstanter Zusammensetzung, nämlich $3BaO \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3 \cdot 12H_2O$. Wahrscheinlich war in den ursprünglichen kaliumhaltigen Salzabscheidungen ein Teil des Kaliums durch zweiwertiges Mangan ersetzt. Dem Bariumsalz entsprechend erhielt er, wenn bei der Darstellung ein Überschuß von $MnSO_4$ vermieden wurde, das Kaliumsalz $3K_2O \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3$ und daraus mit $AgNO_3$ das Silbersalz $3Ag_2O \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3 \cdot 6H_2O$.

Die von anderen Forschern benutzten Darstellungsverfahren waren die folgenden: 1. Oxydation von Manganosalzen bei Gegenwart von Molybdaten durch Chlor (Struve), durch H_2O_2 oder Ammoniumpermolybdat (Friedheim und Samelson), durch Persulfate (Friedheim und Allemann); 2. Reduktion von $KMnO_4$ bei Gegenwart von Molybdaten durch Alkohol oder Aldehyd (Péchard), durch schweflige Säure (Friedheim und Allemann); 3. Einwirkung von $KMnO_4$ auf Manganosalze bei Gegenwart von Molybdaten (Péchard, Rosenheim und Itzig); 4. Einwirkung von Manganisalzen auf Molybdate (Friedheim und Samelson); 5. Einwirkung von Mn_2O_3 oder MnO_2 auf Molybdate; diese Reaktion verläuft jedoch sehr träge.

Die Molybdomanganite sind meistens kristallinisch, von gelbroter bis dunkelroter Farbe. In verdünnter wässeriger Lösung werden sie wahrscheinlich hydrolytisch gespalten.

Von den angeführten Verbindungen entsprechen einige gut definierten Typen [1386]), so z. B.



$$\left[Mn \begin{matrix}(Mo_2O_7)_4\\(OH)_2\end{matrix}\right]X_6;\quad \left[Mn \begin{matrix}(Mn_2O_7)_5\\O\end{matrix}\right]X_8;$$

$$X_6\left[\begin{matrix}(Mo_2O_7)_4\\OH\end{matrix} Mn\right]\cdot Mo_2O_7\cdot\left[Mn \begin{matrix}(Mo_2O_7)_4\\OH\end{matrix}\right]X_6.$$

Wolframomanganite. Man kennt nur zwei Verbindungen dieser Art, die aber in der obigen Reihe von Molybdomanganiten keine Analoga haben.

$3Na_2O \cdot MnO_2 \cdot 5WO_3 \cdot 18H_2O$ [1387]). Man oxydiert Mischungen von Natriumwolframat und Manganosulfat bei Siedetemperatur mit Natriumpersulfat. Aus der intensiv roten Flüssigkeit scheiden sich Kristalle von der Farbe des Kaliumbichromats ab. Das Salz muß aus Natriumwolframatlösungen umkristallisiert werden, da seine wässerige Lösung beim Kochen Mangandioxydhydrat abscheidet. Aus dem Natriumsalz lassen sich durch Doppelumsetzung andere Salze herstellen.

$4(NH_4)_2O \cdot MnO \cdot MnO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 23H_2O$ [1388]) entsteht aus Mangandioxyd und Ammoniumparawolframatlösung in großen, rotgefärbten Oktaedern.

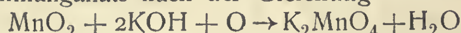
Verbindungen des sechs- und siebenwertigen Mangans*).

Geschichtliches. Die Verbindungen (Salze) der in freiem Zustande wahrscheinlich nicht bekannten Mangansäure MnO_3 zeichnen sich durch ihre intensiv dunkelgrüne Farbe aus. Ihre Bildung wurde von Scheele beim Erhitzen von Braunstein mit Salpeter entdeckt. Scheele erkannte bereits, daß hierbei die Säure des Salpeters ausgetrieben und das Salz einer manganhaltigen Säure gebildet wird. Bei der Auflösung in Wasser entsteht zunächst eine grüne Lösung, die jedoch bei längerem Stehen sowie beim Verdünnen mit viel Wasser eine rote Farbe annimmt; Scheele nannte deshalb das neue Salz „mineralisches Chamäleon". Später ersetzte Chevreul den Salpeter durch nichtoxydierende Stoffe, wie Ätzkali oder Kaliumcarbonat, doch erkannten erst Chevillot und Edwards, daß die Bildung des grünen Salzes unter Sauerstoffaufnahme erfolgt. Die weitere Aufklärung der Manganatbildung verdankt man im wesentlichen Mitscherlich [1392]) und seinem Schüler Aschoff [1393]), Béchamp [1394]) und Beketoff [1395]). Durch die Untersuchungen dieser Forscher wurde klargestellt, daß der in Wasser lösliche Bestandteil der Manganatschmelze die Formel K_2MnO_4 besitzt, also das Kaliumsalz einer zweibasischen Säure des sechswertigen Mangans ist. Es ergab sich ferner, daß die Oxydation des Mangandioxyds zwar durch oxydierende Salze, wie Kaliumchlorat oder -nitrat, begünstigt, aber auch durch Luftsauerstoff allein bewirkt wird. Allerdings tritt eine merkliche Sauerstoffabsorption erst beim Erhitzen der Reaktionsbestandteile auf Dunkelrotglut ein, während die Manganatbildung schon bei wesentlich tieferen Temperaturen einsetzt, da das Mangandioxyd sich in Gegenwart von geschmolzenem KOH in eine höhere Oxydationsstufe (MnO_3) und eine tiefere (wahrscheinlich Mn_2O_3) spaltet. Mitscherlich und Aschoff bewiesen auch zuerst einwandfrei, daß das violette Permanganat das Salz einer höherwertigen Oxydationsstufe und nicht, wie man früher annahm, das saure Salz der Mangansäure ist.

---

*) Dieser Abschnitt ist von Prof. Dr. Otto Sackur verfaßt.

Darstellung der Manganate. Bildung von Manganit-Manganaten. Nach den Untersuchungen der älteren Forscher sollte man annehmen, daß die Bildung des Kaliummanganats nach der Gleichung



$$MnO_2 + 2KOH + O \rightarrow K_2MnO_4 + H_2O$$

verläuft und daß es daher möglich sein müßte, unter geeigneten Bedingungen eine gegebene Menge Mangandioxyd durch Zusatz der dieser Gleichung entsprechenden Menge Kaliumhydroxyd vollständig in Manganat überzuführen. Die Umsetzung verläuft jedoch niemals quantitativ; dies war offenbar allen mit der industriellen Darstellung der Manganate und Permanganate vertrauten Fachleuten bekannt, in der wissenschaftlichen Literatur fehlten jedoch jegliche Angaben hierüber, bis die Manganatbildung im Jahre 1910 von neuem gleichzeitig von Askenasy und Klonowsky[1396]) sowie von Sackur[1397]) eingehender untersucht wurde.

Kaliummanganit-Manganate. Die erstgenannten Autoren verwendeten bei ihren Versuchen stets einen Überschuß von MnO_2. Sackur dehnte seine Versuche auch auf Mischungen mit starkem Überschuß von KOH oder K_2CO_3 aus. Die Ergebnisse hängen von der Wahl des Mischungsverhältnisses ab.

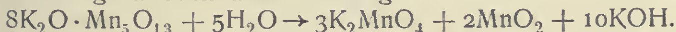
1. Mischungsverhältnis $MnO_2 : KOH \geq 1:2$. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt zunächst rasch, dann sehr langsam, bis höchstens etwas mehr als 60 Proz. des angewendeten Kaliumhydroxyds in Manganat übergeführt sind. Die von Askenasy und Klonowsky festgestellte reversible Dissoziation des K_2MnO_4 in Manganit und Sauerstoff reicht zur Erklärung dieses unvollständigen Reaktionsablaufes nicht aus, denn die Oxydation macht auch bei Temperaturen halt, die wesentlich tiefer sind als die Dissoziationstemperatur des Manganats unter dem verwendeten Sauerstoffdruck (siehe weiter unten). Bahr und Sackur stellten fest, daß bei der Sauerstoffaufnahme seitens der sich zunächst bildenden bröckligen Masse feste Lösungen von Manganat und Manganit entstehen. Die gegenseitige Löslichkeit ist begrenzt, die gesättigte Lösung enthält etwa 3 Teile K_2MnO_4 auf 2 Teile K_2MnO_3. Die Sauerstoffaufnahme macht halt, wenn diese gesättigte feste Lösung gebildet ist; der Ausscheidung des reinen K_2MnO_4 aus der festen Lösung setzen sich anscheinend Reaktionswiderstände entgegen.

2. Bei großem Überschuß von KOH oder K_2CO_3. In der schmelzflüssigen Lösung des Hydroxyds oder Carbonats macht die Sauerstoffaufnahme halt, wenn der „Oxydationsgrad" des gelösten Mangans genau 1,60 geworden ist. Unter Oxydationsgrad versteht Sackur dabei das Verhältnis des aufgenommenen aktiven Sauerstoffs, der über das Atomverhältnis $Mn:O = 1$ hinaus aufgenommen ist, zu dem insgesamt oxydierten Mangan. (Demnach kommt dem Mangandioxyd MnO_2 der Oxydationsgrad 1, dem Kaliummanganat der Oxydationsgrad 2 zu). Dieses Verhältnis 1,6 ist von der Temperatur (500 bis 1000°) sowie von den Mengenverhältnissen in der Schmelze weitgehend unabhängig; es liegt demnach kein chemisches Gleichgewicht vor, sondern es ist die Bildung einer wohldefinierten chemischen Verbindung vom Oxydationsgrad 1,6 anzunehmen, der daher die Formel $Mn_5O_{13} = 3MnO_3 \cdot 2MnO_2$ zuzuschreiben ist. Da ferner die Sauerstoffaufnahme seitens der Schmelze mit einer Entwicklung von H_2O (aus KOH) oder von CO_2 (aus K_2CO_3) verknüpft ist, so entsteht in der Schmelze ein Kaliumsalz dieses komplexen Manganoxyds. Die Analysen ergaben, das bei der Bildung von Mn_5O_{13} aus $MnO_2 + K_2CO_3$ 8 Molekeln CO_2 abgegeben werden. Das in der Schmelze entstehende Salz besitzt daher die Zusammensetzung

$8K_2O \cdot Mn_5O_{13} = 3(2K_2O \cdot MnO_3) \cdot 2(K_2O \cdot MnO_2)$. Dieses komplexe Kaliummanganit-Manganat ist also eine Doppelverbindung aus dem Salz einer vierbasischen Säure des sechswertigen Mangans und dem Salz einer zweibasischen Säure des vierwertigen Mangans.

Sackur versuchte auch, das Molekulargewicht der komplexen Verbindung in der schmelzflüssigen Lösung von K_2CO_3 zu bestimmen. Die Schmelzpunktserniedrigung ist der Konzentration proportional und etwa so groß, als ob die Molekel 1 Atom Mangan enthielte. Demnach scheint die komplexe Verbindung in der Lösung in Manganat und Manganit dissoziiert zu sein. Andererseits ist zu betonen, daß sich nicht beliebige Lösungen von Manganat und Manganit in geschmolzenem K_2CO_3 herstellen lassen, sondern nur solche, die diese beiden Stoffe im Verhältnis 3:2 enthalten.

Bahr und Sackur stellten das komplexe Salz in nahezu reinem Zustande her durch Erhitzen von MnO_2 mit KOH an der Luft, im theoretischen Verhältnis $5MnO_2 : 8K_2O$. Das erhaltene schwarzgrüne Pulver besitzt im Gegensatz zum Manganat auch bei 1000° C noch keinen merklichen Dissoziationsdruck. Mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Mangandioxyd und Manganat nach der Gleichung



$$8K_2O \cdot Mn_5O_{13} + 5H_2O \rightarrow 3K_2MnO_4 + 2MnO_2 + 10KOH.$$

Ein Kaliummanganit-Manganat von der Formel $5K_2O \cdot Mn_5O_{13}$ will Auger[1486]) durch Erhitzen von $KMnO_4$ mit angefeuchtetem, überschüssigem KOH erhalten haben, doch fehlen in der Publikation die Analysenresultate für den K_2O-Gehalt.

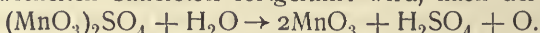
Natriummanganit-Manganat. Beim Zusammenschmelzen von MnO_2 mit NaOH an der Luft oder in Gegenwart eines oxydierenden Salzes wird, ähnlich wie in der entsprechenden Kalischmelze, nicht so viel Sauerstoff aufgenommen, wie dem Übergange des MnO_2 in MnO_3 entspricht, sondern nur die Hälfte. Es bildet sich also anscheinend eine Doppelverbindung $MnO_2 \cdot MnO_3$ (Sackur[1397]), Auger[1486])), die nach Sackur sich mit 4 Molen Na_2O zu einem Doppelsalze $4Na_2O \cdot Mn_2O_5$ in der Schmelze verbindet. Die Anhydride des Mangandi- und -trioxyds verhalten sich demnach in dieser komplexen Verbindung beide wie vierbasische Säuren. Es liegen somit andere Verhältnisse vor als in der entsprechenden Kalischmelze (s. o.). Außerdem erfolgt die Sauerstoffaufnahme viel langsamer als in dieser, so daß die technische Verwertung der Natronschmelze an Stelle der teureren Kalischmelze vorläufig unrentabel ist.

Auger stellte das Natriummanganit-Manganat durch Erhitzen von $KMnO_4$ mit angefeuchtetem überschüssigem NaOH dar. Bei 220 bis 260° entwickelt es soviel Sauerstoff, wie dem Übergang des angewendeten siebenwertigen Mangans in $Mn_2O_5 = MnO_3 \cdot MnO_2$ entspricht. Beim Erkalten der Schmelze scheiden sich Kristalle aus, die durch Behandeln der erkalteten Masse mit Natronlauge von 40° Bé von dem überschüssigen Alkali getrennt werden konnten. Die Analyse ergab scharf den Oxydationsgrad 1,5, dagegen konnte der NaOH-Gehalt nicht sicher festgestellt werden. Zwei Analysen ergaben im Mittel die Formel $Mn_2O_5 \cdot 3{,}5Na_2O \cdot 8H_2O$, während Sackur aus seinen Versuchen auf den etwas höheren Na_2O-Gehalt von 4 Mol geschlossen hat.

Manganit-Manganate der Erdalkalien. Das nach dem Verfahren von Rosenstiehl[1479]) dargestellte Bariummanganat soll nach Auger und Billy[1485]) in Wahrheit ein basisches Bariummanganit-Manganat von der Formel $Ba_3Mn_2O_8 \cdot H_2O = MnO_3 \cdot MnO_2 \cdot 3BaO \cdot H_2O$ sein. Analoge Salze

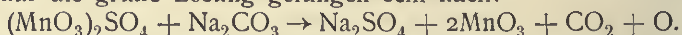
des Ca und Sr (auch des Li) erhielten die genannten Forscher durch Erhitzen von $KMnO_4$ mit z. B. $Ca(OH)_2$ und einem äquivalenten Gemisch von $NaNO_3$ und KNO_3 auf 180 bis 280°. Wenn die Entwicklung von Sauerstoff und Wasserdampf beendet ist, wäscht man erst mit heißem, dann mit kaltem Wasser aus und erhält so ein blaugrünes Produkt von der obigen Zusammensetzung, das seinen Wassergehalt auch bei Rotglut nicht abgibt.

Mangantrioxyd und Mangansäure. Mangantrioxyd, Mangansäureanhydrid, MnO_3, soll nach B. Franke[1461]) beim Erhitzen der grünen Lösung von $KMnO_4$ in konzentrierter, etwas Wasser enthaltender H_2SO_4 (die nach der Annahme Frankes die Verbindung $(MnO_3)_2SO_4$ enthalten soll, vgl. S. 847) entstehen, und zwar als violetter Dampf oder Rauch, der von dem gleichzeitig entwickelten Sauerstoff fortgeführt wird, nach der Gleichung



$$(MnO_3)_2SO_4 + H_2O \rightarrow 2MnO_3 + H_2SO_4 + O.$$

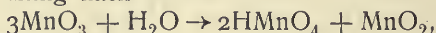
Die kondensierte dunkelrote, feuchte Masse eignet sich nicht zur Analyse. Die Reindarstellung soll dagegen durch Einwirkung von wasserfreiem Natriumcarbonat auf die grüne Lösung gelungen sein nach:



$$(MnO_3)_2SO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + 2MnO_3 + CO_2 + O.$$

Man fängt die so entwickelten violetten Dämpfe in einem stark gekühlten U-Rohr auf. Das Kondensat ist rot, in dicker Schicht fast schwarz, riecht eigentümlich, reizt zum Husten und verdampft bei 50°, z. T. unter Zersetzung in MnO_2 und O_2. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt es quantitativ; dies wurde zur Analyse und Feststellung der Zusammensetzung MnO_3 benutzt.

In Wasser löst es sich schwer mit hellroter Farbe, und zwar nach Thorpe und Hambly[1462]), welche die Ergebnisse von Franke im wesentlichen bestätigen, unter Zersetzung nach



$$3MnO_3 + H_2O \rightarrow 2HMnO_4 + MnO_2,$$

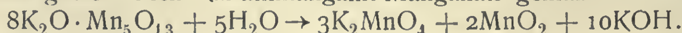
was auch durch die analoge Reaktion der mangansauren Salze in neutraler und saurer Lösung wahrscheinlich gemacht wird. Franke nahm an, daß in der Lösung eine Dimangansäure, $H_2Mn_2O_7$, entstehe.

Leitet man die violetten Dämpfe in eine alkalische Lösung, so lösen sie sich unter Bildung grüner Manganate; beim Einleiten in Äther tritt Zersetzung in MnO_2 und O_2 ein.

Durch neuere Untersuchungen von Lankshear[1462a]) ist jedoch erwiesen worden, daß der von Franke sowie von Thorpe und Hambly beschriebene rote Rauch nicht MnO_3, sondern wasserhaltige Übermangansäure ist, die infolge von Zersetzung niedere hydratische Manganoxyde, möglicherweise Mangantrioxyd, wahrscheinlich aber Dioxyd enthält.

Von den Salzen der Mangansäure ist am wichtigsten das

Kaliummanganat, K_2MnO_4. Seine wässerigen Lösungen besitzen große Bedeutung für die Technik, weil sie als einziges Ausgangsmaterial für die Darstellung des Permanganats dienen (vgl. S. 848). Man gewinnt sie durch Auflösen des beim Zusammenschmelzen von MnO_2 und KOH oder K_2CO_3 an der Luft gewonnenen Kaliummanganit-Manganats gemäß



$$8K_2O \cdot Mn_5O_{13} + 5H_2O \rightarrow 3K_2MnO_4 + 2MnO_2 + 10KOH.$$

Man erhält also beim Auflösen der Manganatschmelze niemals reine neutrale, sondern stets alkalische Lösungen.

Beim Eindunsten der Lösung entsteht das feste Salz K_2MnO_4 in kleinen, schwarzgrünen, rhombischen Kristallen, deren kristallographische Unter-

suchung von Mitscherlich[1398]) und Retgers[1399]) ausgeführt wurde und die mit Kaliumsulfat, -selenat und -chromat isomorph sind. Das Salz ist sehr schwer rein darzustellen und enthält meist geringe Beimengungen von KOH und niederen Manganoxyden.

Beim Erhitzen zersetzt sich K_2MnO_4 in Kaliummanganit und Sauerstoff. Die Abhängigkeit der Dissoziationsdrucke von der Temperatur wird nach Bahr und Sackur[1397]) durch folgende Tabelle gegeben:

t	p (mm Hg)	t	p (mm Hg)
507°	11	610°	138,5
516	15,1	629	221
543	27,3	653	381,5
572	52,6	667	532

Askenasy und Klonowsky erhielten etwas höhere Drucke, nämlich 40 mm bei 548° und 763 mm bei 668°. Pumpt man den abgegebenen Sauerstoff ab, so bleibt der Dissoziationsdruck konstant, bis etwa $^2/_3$ des nach der Gleichung $K_2MnO_4 \rightarrow K_2MnO_3 + {}^1/_2O_2$ abzugebenden Sauerstoffs entfernt sind. Bei weiterem Abpumpen sinkt der Sauerstoffdruck allmählich bei konstanter Temperatur; dies ist ein Beweis für das Auftreten fester Lösungen, die, wie oben erwähnt, auch bei dem umgekehrten Vorgang, der Oxydation des Kaliummanganits (S. 842), entstehen.

Die Löslichkeit von K_2MnO_4 in reinem Wasser läßt sich nicht feststellen, weil das Manganat mit Wasser unter Bildung von Permanganat und Mangandioxyd zerfällt (siehe S. 848); es ist nur in alkalischen Lösungen beständig. Die Löslichkeit in verschieden konzentrierten KOH-Lösungen ist von Sackur und Taegener, wie folgt, ermittelt worden[1400]):

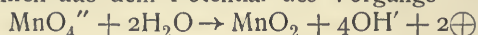
Temperatur	Löslichkeit von K_2MnO_4 (Mol/l) in KOH-Lösungen				
	2n	4n	6n	8n	10n
0°	0,907	0,554	0,155	0,063	0,0145
10	1,013	—	—	0,070	0,0152
15	—	—	0,224	—	—
17	—	0,681	—	—	—
20	1,140	—	—	0,078	0,0160
23	—	—	0,261	—	—
25	—	0,733	—	—	—
30	1,252	0,772	0,303	0,096	0,0215
40	—	0,852	0,362	0,119	0,0305
45	1,424	0,889	0,388	—	—
50	—	(51°) 0,938	—	0,142	0,0462
60	—	1,003	0,469	0,167	(63°) 0,062
70	—	1,074	0,528	0,196	0,070
80	—	1,143	0,587	0,222	0,083

Die Löslichkeit ist also in verdünnter Kalilauge sehr groß; sie nimmt mit wachsender Temperatur nur wenig zu und mit steigender KOH-Konzentration sehr stark ab.

Die analytische Bestimmung des Manganatgehalts in der Lösung erfolgte durch Titration mittels einer mit H_2SO_4 versetzten Oxalsäure bei 70° (Aschoff) oder einfacher durch Ansäuern, Zusatz von KJ und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat.

Manganatlösungen besitzen bei mäßigen OH′-Gehalten eine ziemlich

große Neigung, unter Sauerstoffabgabe in MnO_2 überzugehen. Sackur und Taegener berechnen aus dem Potential des Vorgangs



$$MnO_4'' + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH' + 2\oplus$$

(vgl. S. 858) den Dissoziationsdruck von Manganatlösungen, der sich einstellen müßte, falls die Zersetzung des Manganats in Mangandioxyd, KOH und Sauerstoff nach der Gleichung $2K_2MnO_4 + 2H_2O \rightleftarrows 2MnO_2 + 4KOH + O_2$ reversibel eintreten würde. Sie erhalten für 1 n KOH den Wert von rund 10^6 Atm.

Einige Versuche über die Reduktion von Manganatlösungen sind von Gawalowski[1409]) ausgeführt worden. So entwickeln K_2MnO_4-Lösungen beim Zusatz von $FeCl_3$ oder $CuSO_4$ sehr reinen Sauerstoff; gleichzeitig färbt sich die Lösung rot, und es scheidet sich ein Niederschlag ab.

Natriummanganat, Na_2MnO_4. Wässerige Lösungen des Natriummanganats entstehen ebenso wie die des entsprechenden Kaliumsalzes beim Auslaugen einer Schmelze von Mangandioxyd mit Natriumhydroxyd oder -carbonat. In fester Form scheint das Salz erst kürzlich von Auger[1487]) dargestellt worden zu sein. Gentele[1472]) will zwar durch Eindunsten jener Lösung unterhalb von 0^0 fast farblose, schwach grüne Kristalle von der Formel $Na_2MnO_4 \cdot 10H_2O$ erhalten haben, doch bestehen diese nach Funk[1474]) nur aus Na_2CO_3, das durch Mutterlauge gefärbt ist.

Auger erhitzte $KMnO_4$ mit der doppelten Menge Ätznatron als zur Umsetzung erforderlich ist. Zwischen 115 und 125^0 entwickelt sich soviel Sauerstoff, wie dem Übergang des Permanganats in Manganat entspricht. Das Manganat ist beständig bis 170^0, oberhalb dieser Temperatur geht es unter Sauerstoffentwickelung in Manganit-Manganat über (S. 843). Aus dem überschüssigen Ätznatron scheiden sich bei 125^0 fast schwarze Kristalle von wasserfreiem Na_2MnO_4 aus. Aus der alkalischen Lösung dieses Salzes in Wasser wurden folgende Hydrate erhalten:

Hexahydrat, $Na_2MnO_4 \cdot 6H_2O$, große schwarze prismatische Kristalle aus der stark alkalischen Lösung. Nach Auflösen in 5proz. Natronlauge und Eindunsten erhält man das

Tetrahydrat, $Na_2MnO_4 \cdot 4H_2O$, in ähnlichen Kristallen. Kühlt man die Lösung in einer Kältemischung ab, so erhält man das

Dekahydrat, $Na_2MnO_4 \cdot 10H_2O$, in schwarzen Nadeln, die bei $+17^0$ schmelzen und mit $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ in allen Verhältnissen mischbar sind; ebenso sind alle Hydrate des Na-Manganats mit den entsprechenden Chromaten isomorph. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich.

Manganate anderer Metalle sind bisher niemals in reinem Zustande dargestellt worden; mehrfach wurde jedoch beobachtet, daß beim Zusammenschmelzen von Manganoxyden mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden, besonders bei Zusatz von Chloraten, Grünfärbung auftritt, die auf die Bildung der entsprechenden Manganate schließen läßt.

Näher untersucht wurde nur das in Wasser schwerlösliche Bariummanganat, das unter der Bezeichnung Rosenstiehls Grün oder Mangangrün als Farbstoff empfohlen wurde. Für die Darstellung dieses Stoffes finden sich in der Literatur verschiedene Vorschriften. Lindner[1477]) reduziert eine Lösung von $KMnO_4$ und $Ba(OH)_2$ mit KJ. Böttger[1478]) erhitzt den beim Vermischen von K_2MnO_4- mit $Ba(NO_3)_2$-Lösung entstehenden Niederschlag mit $^1/_2$ bis 1 Teil $Ba(OH)_2$ zur Rotglut und zieht ihn dann mit

Wasser aus; Rosenstiehl[1479]) glüht ein Gemisch von 3 bis 4 Teilen Baryt, 2 Teilen Bariumnitrat und 0,5 Teilen Braunstein und wäscht die Masse nach dem Erkalten aus. Hierbei soll ein Produkt von der Formel $3BaO \cdot 2MnO_3$ entstehen; vgl. dagegen S. 843. Schafarik[1480]) trägt Braunstein in geschmolzenes Bariumchlorat ein und Gorgeu[1481]) reduziert Bariumpermanganatlösungen durch Wasserstoffsuperoxyd.

Die Reindarstellung wurde neuerdings durch Kassner und Keller versucht[1482]); sie versetzen eine möglichst konzentrierte alkalische K_2MnO_4-Lösung mit $BaCl_2$, saugen den sich gut absetzenden blauschwarzen Niederschlag nach mehrfachem Dekantieren mit heißem Wasser ab und trocknen ihn im Vakuum über H_2SO_4. Die Analyse mehrerer Präparate ergab im Mittel 91,5 Proz. $BaMnO_4$, der Rest ist Wasser, Kohlendioxyd und Mangandioxyd. Die von Jolles[1483]) angegebene Formel $BaMnO_4 \cdot H_2O$ wurde nicht bestätigt.

Durch Reduktion mit H_2O_2 geht Bariummanganat in das Manganit $BaMnO_3 \cdot H_2O$ über, welches durch Glühen an der Luft wieder oxydiert wird[1482]).

Manganheptoxyd und Übermangansäure. Über die Darstellung und die Eigenschaften des Manganheptoxyds, Mn_2O_7, und seiner wässerigen Lösungen ($HMnO_4$) liegen in der älteren Literatur zahlreiche, einander zum Teil widersprechende Angaben vor[1460]). In neuerer Zeit sind die höheren Oxyde des Mangans besonders von Franke[1461]), Thorpe und Hambly[1462]) und Lovén[1463]) eingehend untersucht worden. Die genannten Autoren stimmen darin überein, daß Manganheptoxyd, Mn_2O_7, bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf konzentrierte Schwefelsäure entsteht als ölige, dunkle, metallglänzende Flüssigkeit, die allmählich zu Boden sinkt. SO_3-haltige Säure ruft stets Zersetzung hervor. Nach Franke und Thorpe und Hambly muß die Schwefelsäure etwas Wasser enthalten; sonst entsteht eine grüne Lösung, in welcher Franke die Gegenwart einer Verbindung $(MnO_3)_2SO_4$ annimmt, als Analogon eines von Aschoff[1460]) gefundenen Übermangansäurechlorids MnO_3Cl und des entsprechenden Wöhlerschen[1465]) Fluorids MnO_3F. Lovén erhielt jedoch die beste Ausbeute an der öligen Flüssigkeit aus festem $KMnO_4$ und reiner H_2SO_4. Die Zusammensetzung entsprach genau der Formel Mn_2O_7, die Dichte betrug 2,4. In trockener Luft hält es sich längere Zeit unverändert, in feuchter zersetzt es sich unter Ausstoßen violetter Dämpfe (s. S. 844). Die meisten organischen Stoffe werden von Mn_2O_7 unter sehr heftiger Reaktion oxydiert, in konzentrierter Essigsäure löst es sich dagegen unzersetzt, desgleichen beim Eintropfen in eine große Menge gut gekühlten Wassers. Die verdünnte Lösung hat die bekannte violette Farbe der Permanganate und auch dieselben Absorptionsstreifen. Beim Auflösen in wenig Wasser tritt dagegen Zersetzung unter Entwicklung von ozonhaltigem Sauerstoff ein. Die Lösungswärme in viel Wasser beträgt nach Lovén für 1 Mol Mn_2O_7 etwa +12000 cal.

Verdünnte Lösungen sind sehr haltbar und können im Vakuum vorsichtig bis zu einem Gehalt von 20 Proz. $HMnO_4$ konzentriert werden. Die Zersetzung wird nach Schönbein[1468]) durch fein verteiltes Pt katalysiert. Verdünnte Lösungen der Übermangansäure erhält man auch aus sehr verdünnter $MnSO_4$-Lösung mit PbO_2 und konzentrierter HNO_3, reine Lösungen nach Muir[1466]) durch Umsetzung von $Ba(MnO_4)_2$-Lösung mit H_2SO_4 und nach Morse und Olsen[1467]) durch Elektrolyse von $KMnO_4$-Lösung mit Diaphragma; die im Kathodenraum sich ansammelnde Kalilauge muß von Zeit zu Zeit abgehebert werden. Beim Stehen einer 17 proz. Säure scheiden sich

nach Muir neben niederen Manganoxyden auch blauviolette Kristalle ab, die wahrscheinlich die Zusammensetzung $HMnO_4$ haben, jedoch nicht rein erhalten wurden.

Die Analyse der freien Übermangansäure in wässeriger Lösung erfolgt nach Morse und Olsen durch Zusatz von H_2SO_4 und H_2O_2 und Rücktitration der freien Schwefelsäure; $HMnO_4$ verbraucht hierbei nur $^2/_3$ der H_2SO_4, die die äquivalente Menge $KMnO_4$ verbrauchen würde.

Die elektrische Leitfähigkeit von $HMnO_4$-Lösungen ist von E. Franke[1469]), Lovén[1470]) und Morse und Olsen bestimmt worden. Nach Lovén muß man die Bestimmung an ganz schwach platinierten Elektroden ausführen, weil stärker platinierte Elektroden zersetzend wirken.

Lovén, Morse und Olsen erhielten in befriedigender Übereinstimmung bei 25⁰ in reziproken Ohm

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024 l/Mol
Λ	336	354	371	377	385	392	398	403	403	400,1.

Übermangansäure ist daher eine sehr starke Säure, und zwar eine einbasische. Letztere Tatsache wurde schon vorher von Bradbury sehr eingehend nachgewiesen[1471]).

Von den Salzen der Übermangansäure sei zunächst das wichtigste, das Kaliumsalz besprochen.

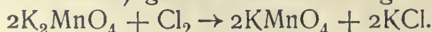
Kaliumpermanganat, übermangansaures Kalium, $KMnO_4$. Die Lösung dieses Salzes erhält man am einfachsten durch Ansäuern der alkalischen Lösungen des Kaliummanganats. Beim Neutralisieren tritt eine Zersetzung — entsprechend dem Übergang von sechswertigem Mangan in siebenwertiges und vierwertiges — ein gemäß



$$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH.$$

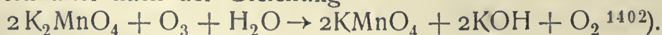
Die Bildung des Permanganats und des Mangandioxyds schreitet fort und wird vollständig, wenn das gleichzeitig entstehende KOH vollständig neutralisiert wird. Zur Darstellung des Permanganats benutzte man früher allgemein das Einleiten von Kohlendioxyd in die wässerige Lösung der Manganatschmelze. Da hierbei jedoch ein Drittel des im Manganat vorhandenen Mangans in Mangandioxyd übergeführt wird, so ist das Verfahren relativ unlohnend, und man hat mehrfach versucht, die Umwandlung von Manganat in Permanganat quantitativ zu gestalten.

Das erste Verfahren, welches diesem Zwecke genügt, ist die Einwirkung von Chlor nach Städeler[1401]) gemäß der Gleichung



$$2K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow 2KMnO_4 + 2KCl.$$

Hierbei wird jedoch die Hälfte des Kaliums in das ziemlich wertlose KCl übergeführt. Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint die Einwirkung von Ozon vorteilhafter nach der Gleichung



$$2K_2MnO_4 + O_3 + H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + 2KOH + O_2$$ [1402]).

Jedoch scheint heute die Hauptmenge des Kaliumpermanganats durch elektrolytische Oxydation der Manganatlösungen dargestellt zu werden.

Die erste Mitteilung über die elektrolytische Darstellung des $KMnO_4$ findet sich in einer Patentschrift der Chemischen Fabrik Schering vom Jahre 1884[1403]). Nach der dort mitgeteilten Erfindung werden die Elektroden (Eisen) durch ein Diaphragma aus Cement getrennt; der Anodenraum wird mit der Manganatlösung, der Kathodenraum mit Wasser oder verdünnter Kalilauge beschickt. Dieses Verfahren wurde durch ein Patent von

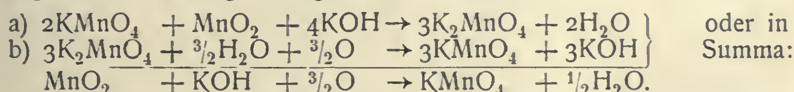
Neu-Staßfurt verbessert[1404]), welches neben einigen anderen Abänderungen das Einhängen von Siebkästen, die mit der festen Manganatschmelze gefüllt sind, in den Anodenraum vorschreibt. Deißler läßt das Diaphragma fort[1405]) und verhindert die Durchmischung von Anoden- und Kathodenlösung dadurch, daß die leichtere Kathodenlösung über der konzentrierteren Anodenlösung angeordnet wird. Neuerdings sind die Verhältnisse der elektrolytischen Manganatoxydation gleichzeitig von Askenasy und Klonowsky[1406a]) und Brand und Ramsbottom[1406]) studiert worden. Die letzteren benutzen ein Diaphragma und stellen fest, daß die Stromausbeute an Nickelanoden wesentlich besser ist als an Eisenelektroden, da offenbar die Oxydation der Manganationen durch den primär abgeschiedenen Sauerstoff an Ni rascher verläuft als an Fe. Askenasy und Klonowsky erhalten ohne Diaphragma ebenso gute Ausbeuten wie bei Anwendung eines solchen; sie finden als günstigste Bedingungen eine Temperatur von 60° und eine anodische Stromdichte, die 10 mal kleiner ist als die kathodische. Für 1 kg $KMnO_4$ werden nach diesem Verfahren 0,7 Kilowattstunden erfordert.

Nach Lorenz erhält man bei der Elektrolyse von alkalischen Lösungen aus Anoden von metallischem Mangan oder manganhaltigen Legierungen direkt Permanganat, allerdings nicht in technisch brauchbarem Maße[1407]). Schließlich muß noch ein Verfahren von Dieffenbach erwähnt werden[1408]), welches direkt von MnO_2 und KOH zu Permanganat führt und zum Teil auf der Umkehrung der obigen Gleichung



$$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$$

beruht. Dieffenbach fand, daß man in schwach alkalischen Lösungen aus Permanganat und Mangandioxyd Manganat erhalten kann, wenn man das Mangandioxyd in hydratisierter, also sehr reaktionsfähiger Form anwendet. Das entstehende Manganat wird durch den anodischen Strom zu Permanganat oxydiert, welches zu etwa $^2/_3$ wieder durch Oxydation des Mangandioxyds in Manganat zurückverwandelt wird. Das Verfahren wird also durch die folgenden Gleichungen dargestellt:



$$\begin{array}{ll} \text{a)}\ 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH \rightarrow 3K_2MnO_4 + 2H_2O & \text{oder in} \\ \text{b)}\ 3K_2MnO_4 + {}^3/_2H_2O + {}^3/_2O \rightarrow 3KMnO_4 + 3KOH & \text{Summa:} \\ \hline MnO_2 + KOH + {}^3/_2O \rightarrow KMnO_4 + {}^1/_2H_2O. & \end{array}$$

Das Verfahren scheint sich jedoch im Großbetrieb nicht eingebürgert zu haben.

Eine zusammenfassende Besprechung der verschiedenen Darstellungsweisen siehe bei Schütz[1408a]).

Da nach Dieffenbach die Reaktion a) reversibel ist, so läge es nahe, das Gleichgewicht auf analytisch-chemischem Wege zu bestimmen. Dies scheint jedoch nicht angängig zu sein, da die Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit nur unter solchen Bedingungen eintritt, unter denen sie auch praktisch vollständig verläuft. Sackur und Taegener[1409]) haben daher die ungefähre Lage dieses Gleichgewichts auf anderem Wege, nämlich durch Potentialmessungen ermittelt (vgl. die Zusammenstellung der Manganat- und Permanganatpotentiale weiter unten). Sie berechnen für die Gleichgewichtskonstante bei Zimmertemperatur $K = \frac{[KMnO_4]^2 \cdot [OH']^4}{[K_2MnO_4]^3} = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$. Das Verhältnis $\frac{[KMnO_4]}{[K_2MnO_4]}$, bis zu welchem die Zersetzung einer schwach alka-

lischen oder neutralen Manganatlösung fortschreitet, ergibt sich demnach zu $\frac{[KMnO_4]}{[K_2MnO_4]} = \frac{0{,}013}{[OH']^2} \cdot \sqrt{K_2MnO_4}$. Hieraus berechnen sich z. B. die folgenden Gleichgewichtskonzentrationen an $KMnO_4$

Mol/l $KMnO_4$ im Gleichgewicht mit			
OH' n	K_2MnO_4 0,1 n	K_2MnO_4 0,01 n	K_2MnO_4 0,001 n
1	0,0004	0,000013	0,0000004
0,1	0,04	0,0013	0,00004
0,01	4	0,13	0,004
10^{-7} (neutral)	$4 \cdot 10^{10}$	$1{,}3 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^7$

Daraus ist ersichtlich, daß alkalische Manganatlösungen bei der Neutralisation quantitativ in Permanganatlösungen übergehen müssen.

Eigenschaften des festen Kaliumpermanganats. Festes $KMnO_4$ kann wegen seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser leicht rein dargestellt werden. Es kristallisiert in rhombischen Prismen[1410—1412]), die dichroitisch und isomorph mit $KClO_4$ sind. Die Reihe der Mischkristalle mit $KClO_4$ ist nach Muthmann und Kuntze[1413]) lückenlos; die Zusammensetzung der an $KMnO_4$ reichen Mischkristalle ändert sich jedoch nur wenig, wenn die Konzentration der gemeinsamen Lösung beider Salze, die mit den Mischkristallen im Gleichgewicht ist, stark verändert wird. Dies wird durch folgende Zahlen erläutert:

Millimol in 1 l Lösung $KMnO_4$ C_2	Millimol in 1 l Lösung $KClO_4$	Mol-Proz. $KMnO_4$ in den Mischkristallen x_2	$\frac{C_2}{\sqrt{x_2}}$
29,375	54,478	2,838	17,44
67,726	42,745	9,778	21,66
108,14	37,950	19,276	24,63
159,17	31,15	40,120	25,13
201,55	21,27	84,469	21,93
233,75	28,26	94,372	24,06
258,14	14,22	96,48	26,28

Die Mischkristalle bilden sich nach Sommerfeld[1413]) ohne merkliche Wärmetönung aus den Komponenten.

Auch mit $RbMnO_4$ ist $KMnO_4$ isomorph, doch liefern diese beiden Salze nur in beschränkten Verhältnissen Mischkristalle. $RbMnO_4$ nimmt höchstens 8 Proz. $KMnO_4$ und dieses nur 1 Proz. $RbMnO_4$ auf. Fock[1414]) schließt aus den Versuchen von Muthmann und Kuntze mittels des Verteilungssatzes, daß das feste $KMnO_4$ Doppelmolekeln bildet.

Die Dichte d_4^{10} des festen $KMnO_4$ beträgt nach Muthmann[1415]) 2,7032.

Erhitzt man festes $KMnO_4$, so spaltet es, wie schon Chevillot und Edwards[1416]) fanden, oberhalb 200° Sauerstoff ab. Aus der entwickelten Sauerstoffmenge stellte Rudorf[1417]) fest, daß die Zersetzung in einem durch den Bunsenbrenner erhitzten Glasrohr nach der Gleichung



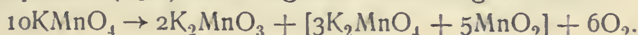
$$10KMnO_4 \rightarrow 3K_2MnO_4 + 7MnO_2 + 2K_2O + 6O_2$$

vor sich geht, und dieses Resultat wurde neuerdings durch Askenasy und Solberg[1418]) bei 500° und darüber bestätigt. Eine ältere Angabe Rousseaus[1419]), nach welcher das bis 240° erhitzte Präparat keine Spur Manganat mehr enthalten soll, ist offenbar unrichtig. Erst beim Erhitzen auf über

800° wird das Manganat vollständig zerstört (vgl. auch S. 845). Dagegen stellten Askenasy und Solberg fest, daß die rechte Seite der Rudorfschen Gleichung nicht ganz richtig sein kann, da reines Mangandioxyd bei 520° vollständig in Mn_2O_3 übergehen müßte (vgl. S. 818). Zur Aufklärung haben die Genannten die Dissoziationsdrucke des bei 240° zersetzten Permanganats gemessen und folgende reversible Drucke erhalten:

t^0	505°	560°	600°
p_{O_2}	50	129	400 mm Hg.

Diese Werte liegen zwischen den Dissoziationsdrucken des MnO_2 und denen des K_2MnO_4; die druckgebende Substanz kann also weder K_2MnO_4 noch MnO_2 sein. Sie schließen daraus, daß die Zersetzung des $KMnO_4$ bei niederer Temperatur (240°) nach folgender Gleichung verläuft:



$$10KMnO_4 \rightarrow 2K_2MnO_3 + [3K_2MnO_4 + 5MnO_2] + 6O_2.$$

Die in eckigen Klammern stehenden Stoffe sollen entweder eine Verbindung oder eine feste Lösung bilden.

Thermochemisches. Die Bildungswärme des festen $KMnO_4$ aus den Elementen beträgt nach Thomsen[1424]) 194825 cal, seine Lösungswärme in viel Wasser — 10400 cal, nach Berthelot[1425]) ziemlich übereinstimmend 200000 bzw. — 10200 cal. Die Bildungswärmen sind naturgemäß nur angenähert bekannt, weil sie aus einer größeren Anzahl kalorimetrischer Bestimmungen errechnet werden mußten. Die spezifische Wärme des festen $KMnO_4$ beträgt 0,179 (Kopp[1426])).

Löslichkeit. Die Löslichkeit des $KMnO_4$ in Wasser ist in neuerer Zeit mehrfach untersucht worden, und zwar von Baxter, Boylston und Hubbard[1420]), Patterson[1421]), Worden[1422]), Voerman[1423]), Sackur und Taegener[1400]). Nach Worden z. B. beträgt sie:

t^0	4°	10°	20°	30°	40°	60°	70°	75°
g $KMnO_4$ in 100 g H_2O	3,36	4,40	6,51	9,06	12,53	21,99	28,60	32,35.

Sackur und Taegener bestimmten die Löslichkeit in einem bestimmten Volumen der Lösung und studierten gleichzeitig die Löslichkeitsverminderung durch KOH, KCl und K_2CO_3. Sie erhielten:

Temp. °C	Löslichkeit von $KMnO_4$ in Mol/l für						
	H_2O	1 n KOH	2 n KOH	4 n KOH	6 n KOH	8 n KOH	10 n KOH
0°	0,176	0,050	0,031	0,027	0,023	0,017	0,012
10	0,278	0,112	0,073	0,048	0,042	0,028	0,016
20	0,411	0,179	0,119	0,079	(19°) 0,074	0,032	0,029
30	0,573	(32°) 0,316	(32°) 0,213	(32°) 0,149	0,114	(32°) 0,062	0,040
40	0,792	0,439	0,306	0,211	0,161	0,084	0,052
50	(53°) 1,154	(50°) 0,638	0.462	0,304	0,219	0,111	—
63	1,429	(61°) 0,904	(60°) 0,639	0,427	0,291	(61°) 0,143	0,071
70	1,812	1,172	0,869	0,572	0,390	0,188	0,082
75	2,047	—	—	0,651	—	—	0,089
80	—	1,513	1,190	—	0,500	0,231	—
84	—	1,655	1,352	(83°) 0,803	(85°) 0,572	—	—
90	—	—	—	—	0,649	0,297	—

KCl und K_2CO_3 wirken in äquivalenten Lösungen fast ebenso wie KOH. Die Löslichkeitsverminderung ist in konzentrierten Lösungen sichtlich stärker, als durch Zurückdrängung der Dissoziation erklärt werden kann.

Außer in Wasser ist $KMnO_4$ auch in Eisessig, Pyridin, Aceton, Methylalkohol und flüssigem Ammoniak verhältnismäßig leicht löslich.

Die Gefrierpunkte wässeriger $KMnO_4$-Lösungen sind von Voerman[1423]) und Bedford[1427]) bestimmt worden; für verdünnte Lösungen fand Bedford:

Mol in 1000 g Lösung	Δt	Diss.-Grad (berechnet)
0,000615	— 0,00225°	—
0,00129	— 0,00481	—
0 002	— 0,00732	0,97
0,005	— 0,01800	0,935
0,010	— 0,0357	0,92
0,015	— 0,0534	0,915

Für konzentriertere Lösungen fand Voermann:

g $KMnO_4$ in 100 g H_2O	Δt
0,58	— 0,18°
1,01	— 0,27
2,02	— 0,48
3,00	— 0,58 (Kryohydrat).

Für die Dampfdrucke von $KMnO_4$-Lösungen fand Tammann[1428]) bei 100°:

g $KMnO_4$ in 100 g H_2O	p	$p_0 - p$
19,62	735,4 mm Hg	24,6 mm Hg
38,03	706,6	53,4
56,06	674,7	85,3
88,07	610,1	199,9
111,13	562,9	197,1

Das spezifische Volumen einiger Lösungen beträgt nach Schulze[1429]):

	5°	10°	15°	20°	25°	30°
0,1 n	0,99996	1,00029	1,00095	1,00189	1,00308	1,00453
0,01 n	0,99991	1,00018	1,00078	1,00171	1,00284	1,00427.

Optisches Verhalten. Die Lichtabsorption von $KMnO_4$-Lösungen ist von Stokes[1430]), Wiedemann[1431]), Conroy[1432]), Brücke[1433]) und neuerdings von Pflüger[1434]), Hantzsch und Clark[1435]), Hartley[1439]) und Merton[1439a]) bestimmt worden. Das Absorptionsspektrum zeigt im sichtbaren Gebiet 5 Maxima, deren Lage vom Lösungsmittel nahezu völlig unabhängig ist, wie folgende Tabelle[1435]) zeigt:

Maxima der Absorptionsstreifen von $KMnO_4$ (Wellenlänge in $\mu\mu$).

in Wasser	572,2	546,3	526,7	506,6	488,5	—
„ Methylalkohol	572,9	550,3	528,4	—	—	—
„ Eisessig	569,8	547,9	525,4	506,0	—	—
„ Aceton	572,9	546,6	528,8	508,0	490,1	473,3
„ Pyridin	574,4	550,1	527,9	507,6	489,7	471,1

Ebenso ist die Schichtdicke gleicher Extinktion vom Lösungsmittel, der Temperatur, der Konzentration und dem Kation des benutzten Salzes praktisch unabhängig. Die optischen Eigenschaften sind also für die freien Ionen, für die ungespaltenen Molekeln und auch für etwaige Verbindungen mit dem Lösungs-

mittel (Solvate, Hydrate) die gleichen und nur durch die atomare Struktur des Restes MnO_4 bedingt.

Die anomale Dispersion von $KMnO_4$-Lösungen ist von Kundt[1436], Soret[1437] und Christiansen[1438] untersucht worden.

Das elektrische Leitvermögen wässeriger $KMnO_4$-Lösungen ist von Bredig[1440], Bouty[1441], Jones und Mitarbeitern[1442, 1443c], Le Grand[1443] und Wetham[1443b] bestimmt worden. Nach Bredig beträgt bei 25° das Äquivalentleitvermögen in reziproken Ohm:

v	32	64	128	256	512	1024 l/Mol
Λ	121,7	125,3	128,3	130,3	131,2	132,4

Noyes und Falk[1443a] vergleichen die Ionisationsgrade des Permanganats, wie sie sich aus dem Gefrierpunkt und aus der Molekularleitfähigkeit ergeben:

	Mol/l	0,020	0,010	0,005
Proz. Diss.- Grad nach	Gefrierpunkt	91,3	92,1	93,8
	Leitvermögen	93,0	95,1	96,8

Den letzteren Zahlen liegen Messungen von Wetham[1443b] für 0° zugrunde:

c	0,020	0,010	0,005	0,002	0,001	0,0005	0 Mol/l
Λ	70,6	72,2	73,5	74,6	75,1	75,5	75,9

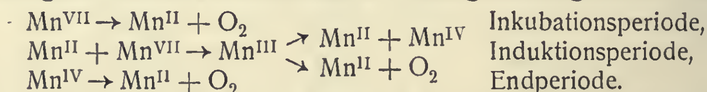
Messungen der Äquivalentleitfähigkeit bei Temperaturen von 0 bis 35° siehe bei Winston und H. C. Jones[1443c].

Nach Bein[1444] soll die Überführungszahl des Anions bei 25° 0,559 betragen. Unter Benutzung des Wertes $u_K = 71,3$ ergäbe sich daraus die Beweglichkeit $v_{MnO_4} = 90,3$ und das Grenzleitvermögen $\Lambda_0^{25°} = 161,6$, ein höchst unwahrscheinlicher Wert, der mit den Leitfähigkeitsmessungen nicht in Einklang zu bringen ist. Die Messung Beins ist daher anzuzweifeln.

Reduktion des Kaliumpermanganats in wässeriger Lösung. Die ersten ausführlichen Angaben über die Einwirkung von Wasserstoff und einigen anderen reduzierenden Gasen (AsH_3, SbH_3, PH_3, NH_3) auf $KMnO_4$-Lösungen verdanken wir Jones[1445]. In neutraler und schwach saurer Lösung führt die Reduktion unmittelbar zu Mn_2O_3, in alkalischer bildet sich zuerst grünes Manganat, das aber weiter zu Mn_2O_3 reduziert wird; die Geschwindigkeit der Reduktion wird durch die alkalische Reaktion vermindert. Dasselbe fanden Wanklyn und Cooper[1446] sowie V. Meyer und v. Recklinghausen[1447]. Die letzteren erkannten jedoch, daß der Reaktionsmechanismus in sauren Lösungen ein ganz anderer ist als in alkalischen, da in ersteren die Oxydation des Wasserstoffs oder des Kohlenoxyds von einer Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff begleitet wird. Die Erklärung hierfür dürfte wohl in der Beobachtung von Morse, Hopkins und Walker[1448] zu suchen sein, daß saure Permanganatlösungen durch niedere Manganoxyde (Mangandioxyd) unter Sauerstoffentwicklung zersetzt werden, doch ist ein entscheidendes Urteil hierüber noch nicht zu geben, da alle älteren Versuche, so zahlreich sie auch sind[1449], zur reaktionskinetischen Erklärung des Reduktionsverlaufs unzureichend sind. Hierzu scheinen bisher nur die systematischen Versuche von Just und Kauko[1450] in neutraler Lösung geeignet zu sein. Diese Forscher sorgten durch geeignete Vorsichtsmaßregeln dafür, daß während der Reaktion die Konzentrationen der reagierenden

Stoffe dauernd definiert blieben, und fanden hierbei, daß die Einwirkung von H_2 auf $KMnO_4$ deutlich stufenweise erfolgt. Die erste Stufe ist ein langsamer Vorgang, der in der Einwirkung von je 1 Mol $KMnO_4$ auf 1 Mol H_2 besteht. Dies konnte durch Veränderung der $KMnO_4$-Konzentration sowie des Partialdruckes des H_2 sichergestellt werden. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante ist etwa ebenso groß wie bei anderen chemischen Reaktionen, die Konstante steigt zwischen 15 und 25° etwa aufs Doppelte. Es entsteht danach intermediär eine fünfwertige Manganverbindung, die sich ihrerseits dann rasch unter Abscheidung niederer Manganoxyde reduzieren läßt. Ähnlich dürfte nach kinetischen Untersuchungen derselben Autoren auch der Mechanismus der Reduktion des Permanganats durch Kohlenoxyd sein.

Im allgemeinen wird das Studium der Reduktion von $KMnO_4$-Lösungen dadurch erschwert, daß die verschiedenen Reduktionsstufen untereinander sowie mit dem noch unzersetzten Permanganat reagieren und auch die Selbstzersetzung des Permanganats unter Sauerstoffentwicklung katalytisch beeinflussen. Daher ist es nicht zu verwundern, daß zwischen den verschiedenen Bearbeitern dieses Gegenstandes keineswegs Übereinstimmung besteht. Aus diesem Grunde kann auf die ausführliche Mitteilung der sehr zahlreichen Versuchsergebnisse an dieser Stelle verzichtet werden, und nur die wichtigsten neueren Arbeiten mögen Erwähnung finden, in denen z. T. auch eine ausführliche Darstellung der älteren Literatur gegeben wird[1451]). Skrabal gibt auf Grund seiner eigenen Versuche sowie unter Berücksichtigung des von anderen Autoren beigebrachten Materials für die Reduktion des Permanganats in stark schwefelsaurer Lösung das folgende Schema:



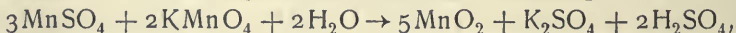
$Mn^{VII} \rightarrow Mn^{II} + O_2$ Inkubationsperiode,

$Mn^{II} + Mn^{VII} \rightarrow Mn^{III} \nearrow Mn^{II} + Mn^{IV}$, $\searrow Mn^{II} + O_2$ Induktionsperiode,

$Mn^{IV} \rightarrow Mn^{II} + O_2$ Endperiode.

Diese Reaktionen sollen auch eintreten, wenn kein Reduktionsmittel vorhanden ist. Durch die Gegenwart eines Reduktionsmittels wird naturgemäß zunächst die Konzentration der niederen Mn-Stufen vermehrt und die Zersetzung beschleunigt. Das Schema soll zugleich erklären, daß bei der Reduktion weit mehr Permanganat verschwindet als Reduktionsmittel angewendet wird. In neutralen und schwach sauren Lösungen verläuft die Selbstzersetzung so langsam, daß solche Lösungen, besonders wenn sie ganz rein sind, längere Zeit haltbar sind und daher als Titerflüssigkeiten Verwendung finden können.

In neutraler und schwach saurer Lösung reagieren Manganosalz und Permanganat nach der sogenannten Guyardschen Reaktion, die von Volhard zur titrimetrischen Bestimmung von Manganosalzen ausgebaut worden ist. Diese Reaktion verläuft hauptsächlich nach der Gleichung:

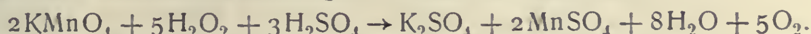


$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4,$$

doch ist das entstehende Mangandioxyd im allgemeinen nicht frei von niederen Oxydationsstufen. Um den hierdurch verursachten Fehler zu vermeiden, muß man die Titration in Gegenwart von Zinksulfat oder irgendeinem anderen Metallsalz vornehmen. Dann entstehen schwerlösliche Metallsalze der manganigen Säure (des MnO_2), deren Auftreten die Reaktion quantitativ in die durch obige Gleichung formulierte Bahn zwingt. Über die bei der Titration innezuhaltenden Vorsichtsmaßregeln vergl. z. B. Fischer[1452]) und Deiß[1453]).

Wasserstoffsuperoxyd und andere Peroxyde sowie die Salze einiger

Persäuren (Perborate, Percarbonate usw.) reduzieren saure Permanganatlösungen glatt unter Sauerstoffentwicklung, z. B. nach der Gleichung:



$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2.$$

Der entweichende Sauerstoff entstammt also zur Hälfte dem Permanganat, zur andern Hälfte dem Peroxyd. Es ist hervorzuheben, daß Mangandioxyd mit Permanganat nicht nach dieser Gleichung reagiert, sondern daß bei der hierbei eintretenden Sauerstoffentwicklung der Sauerstoff ausschließlich aus dem Permanganat entsteht. Hieraus folgt, daß Mangandioxyd kein wahres Peroxyd ist. Carosche Säure wirkt in der Kälte nicht zersetzend ein. Ein Gemisch von Caroscher Säure und Permanganatlösung besitzt jedoch nach Baeyer und Villiger[1454]) ein ganz außerordentliches Oxydationsvermögen.

Die elektrolytische Reduktion des Permanganats verläuft nach Weigert[1457]) an Pt-Kathoden außerordentlich rasch, und zwar in saurer Lösung unter Bildung von $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen. In neutraler und alkalischer Lösung bilden sich wohl primär immer zunächst MnO_4''-Ionen[1458]).

Das starke Oxydationsvermögen der Permanganatlösungen, das sich auf fast alle oxydierbaren Elemente und Verbindungen erstreckt, ermöglicht seine ausgedehnte Verwendung in der analytischen Chemie. Treadwell[1455]) empfiehlt die Titration mit $KMnO_4$ für folgende Stoffe: Eisen, Mangan, Uran, Calcium, Oxalsäure, Bleisuperoxyd, Braunstein, Ameisensäure, salpetrige Säure, Wasserstoffsuperoxyd, Percarbonate, Persulfate, Hydroxylamin, Ferrocyanwasserstoffsäure, Ferricyanwasserstoffsäure, Chlorsäure, Salpetersäure, Vanadinsäure; daselbst können auch die verschiedenen Methoden zur Titerstellung nachgelesen werden.

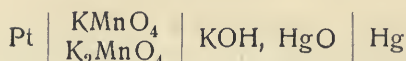
Ebenso findet $KMnO_4$ in der organischen Chemie und in der chemischen Industrie zu Oxydationszwecken mannigfache Verwendung. Kaliumpermanganat ist ein gutes Bleichmittel für gegerbtes Leder und Gespinstfasern, wie Baumwolle, Seide, Wolle, Hanf, ferner für Öle. Es findet vielfach Anwendung zum Beizen von Holz. Es dient weiterhin zur Darstellung von Erdmanganfarben. Endlich ist das Kaliumpermanganat dank seiner oxydierenden Eigenschaften auch ein wirksames Desinfektionsmittel.

Spontanreduktion. Oxydationspotential. Versetzt man eine Kaliumpermanganatlösung mit konzentrierter Kalilauge, so färbt sie sich unter Sauerstoffentwicklung grün; es tritt also Zersetzung ein gemäß der Gleichung:



$$2KMnO_4 + 2KOH \rightarrow 2K_2MnO_4 + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2.$$

Bei Verwendung technischer Kalilauge, die stets geringe Mengen organischer reduzierender Verunreinigungen enthält, tritt die Grünfärbung schon in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen ein, weil die bei der Reduktion entstehenden mittleren Oxydationsstufen des Mn die Sauerstoffentwicklung katalytisch beschleunigen (siehe oben). Bei Ausschluß reduzierender Substanzen konnten Brand und Ramsbottom[1406]) unter Verwendung von 4 proz. $KMnO_4$-Lösung und fast 20 proz. Kalilauge selbst bei 100° noch keine Grünfärbung beobachten; nach Sackur und Taegener[1400]) tritt jedoch beim Kochen von $KMnO_4$-Lösungen, die an KOH mehr als 8 normal sind, stets Manganatbildung und Sauerstoffentwicklung ein. Das Ausbleiben der Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen und KOH-Konzentrationen beruht jedoch nach den zuletzt genannten Autoren nur auf der Reaktionsträgheit des $KMnO_4$. Potentialmessungen an einem galvanischen Element:



$$Pt \left| \begin{matrix} KMnO_4 \\ K_2MnO_4 \end{matrix} \right| KOH, HgO \,|\, Hg$$

zeigten nämlich, daß das Oxydationspotential des $KMnO_4$ in alkalischer Lösung stets über dem Oxydationspotential des Sauerstoffs liegt, daß also der mit einer Permanganatlösung im Gleichgewicht befindliche Sauerstoff schon bei Zimmertemperatur einen weit größeren Druck als 1 Atm. besitzt. Die Messungen von Sackur und Taegener ergaben für das Normalpotential:



$$MnO_4' \rightarrow MnO_4'' + \oplus$$

gegen die Normalwasserstoffelektrode einen Wert von + 0,61 Volt. Daraus berechnet sich der Gleichgewichtsdruck von Lösungen, die an Manganat und Permanganat gleich konzentriert und an OH′ 1 n sind, zu rund $6 \cdot 10^{13}$ Atm.

Ein Doppelsalz von Kaliumpermanganat und -manganat, $KMnO_4 \cdot K_2MnO_4$, wurde von Gorgeu[1481]) aus der gemeinsamen alkalischen Lösung der beiden Salze beim Eindunsten erhalten. Es bildet sechsseitige, kupferglänzende, monokline Tafeln und löst sich unzersetzt in 20 proz. Kalilauge.

Natriumpermanganat, $NaMnO_4$. Seine Lösungen entstehen wie die des Kaliumsalzes beim Ansäuern der grünen Manganatlösungen, ferner bei der Umsetzung von Silberpermanganat mit Chlornatrium. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und daher nur schwierig kristallisiert zu erhalten. Nach Raoult[1476]) besitzen die Kristalle die Zusammensetzung $NaMnO_4 \cdot 3H_2O$. Die Äquivalentleitfähigkeit seiner Lösungen beträgt nach Franke in rezipr. Ohm bei 25°:

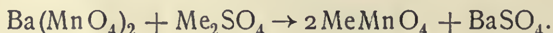
v	64	128	256	512	1024 l/Mol
Λ	103,8	107,0	108,5	111,5	112,8.

Außer dem Kalium- und Natriumpermanganat ist noch eine größere Reihe von Permanganaten anderer Metalle bekannt und z. T. auch in reinem kristallisierten Zustande beschrieben worden. Die meisten von ihnen wurden durch doppelten Umsatz aus dem Silber- oder Bariumpermanganat dargestellt nach den Gleichungen:



$$AgMnO_4 + MeCl \rightarrow MeMnO_4 + AgCl$$

oder



$$Ba(MnO_4)_2 + Me_2SO_4 \rightarrow 2\,MeMnO_4 + BaSO_4.$$

Daher soll zunächst die Darstellung des Silber- und des Bariumsalzes beschrieben werden.

Silberpermanganat, $AgMnO_4$, wurde schon von Mitscherlich dargestellt; infolge seiner geringen Löslichkeit scheidet es sich aus gemeinsamen Lösungen von $KMnO_4$ und $AgNO_3$ in der Wärme aus; es bildet schöne monokline Kristalle von rhombischem Habitus. Leitfähigkeit von $AgMnO_4$-Lösungen s. S. 858. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich ein komplexes Salz von der Formel $AgMnO_4 \cdot 2NH_3$ aus, das durch Schlag explodiert (Klobb[1488])).

Da man zur Darstellung größerer Mengen der anderen Permanganate aus $AgMnO_4$ wegen dessen geringer Löslichkeit sehr große Volumina der Lösungen braucht, so empfiehlt Muthmann[1489]) vom

Bariumpermanganat auszugehen, und schlägt zu dessen Reindarstellung folgende Methode vor: Beim Kochen einer Lösung von $KMnO_4$, $Ba(NO_3)_2$

und $Ba(OH)_2$ erhält man unter Sauerstoffentwicklung einen Niederschlag von Bariummanganat (siehe S. 846), der durch Mangandioxyd und $BaCO_3$ verunreinigt ist. Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser wird er in Wasser suspendiert und mehrere Stunden lang mit einem Strom von CO_2 und überhitztem Wasserdampf behandelt. Hierbei entsteht eine violette Lösung von $Ba(MnO_4)_2$, die nach dem Filtrieren über Asbest keine anderen Stoffe mehr enthält und daher sofort zur Umsetzung benutzt werden kann.

Rousseau und Bruneau[1490]) stellen Bariumpermanganat durch Neutralisieren einer wässerigen Lösung von Übermangansäure her, die ihrerseits aus $KMnO_4$ und H_2SiF_6 gewonnen wurde. Nach dem Umkristallisieren erhält man schöne, fast schwarze, orthorhombische Oktaeder von der Formel $Ba(MnO_4)_2$. Leitfähigkeit von Bariumpermanganatlösungen siehe S. 858.

Über die übrigen Permanganate liegen folgende wichtigeren Angaben vor.

Alkalipermanganate (Kalium- und Natriumpermanganat siehe oben).

Lithiumpermanganat, $LiMnO_4 \cdot 3H_2O$, ist sehr leicht löslich in Wasser (1 Teil in 2,5 Teilen bei 16°, Mitscherlich). Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen siehe S. 858.

Rubidiumpermanganat, $RbMnO_4$, d = 3,235, und Cäsiumpermanganat, $CsMnO_4$, d = 3,598, sind miteinander und mit $KMnO_4$ isomorph; die Löslichkeit nimmt in der Reihe K, Rb, Cs ab (Zahlenwerte siehe S. 858). Die kristallographische Untersuchung ist von Muthmann ausgeführt worden.

Ammoniumpermanganat, NH_4MnO_4, ist relativ schwer löslich, da es sich auch aus $KMnO_4 + NH_4Cl$ darstellen läßt; isomorph mit NH_4ClO_4. In der Wärme zersetzt es sich nach Christensens[1491]) Angaben gemäß $2\,NH_4MnO_4 \rightarrow NH_4NO_3 + Mn_2O_3 + 2H_2O$, nach Muthmann[1489]) beim Kochen unter Stickstoffentwicklung nach $NH_4MnO_4 \rightarrow MnO_2 + {}^1/_2 N_2 + 2H_2O$. In scharf getrocknetem Zustande ist das Salz gegen Druck sehr empfindlich und explosiv.

Erdalkalipermanganate.

Magnesiumpermanganat, $Mg(MnO_4)_2 \cdot 6H_2O$, zerfließlich.

Calciumpermanganat, $Ca(MnO_4)_2 \cdot 5H_2O$ (Mitscherlich, Aschoff); das wasserfreie Salz ist nach Delaurier leicht schmelzbar[1492]).

Strontiumpermanganat, $Sr(MnO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Mitscherlich, Aschoff). Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen des Ca- und Sr-Salzes siehe S. 858.

Bariumpermanganat, $Ba(MnO_4)_2$, siehe oben.

Permanganate der Schwermetalle (Silberpermanganat siehe oben).

Kupferpermanganat, $Cu(MnO_4)_2 \cdot 8H_2O$, zerfließlich (Aschoff).

Zinkpermanganat, $Zn(MnO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Aschoff).

Cadmiumpermanganat, $Cd(MnO_4)_2 \cdot 7H_2O$.

Thallopermanganat, $TlMnO_4$, fast schwarze Prismen (R. J. Meyer und Best[1493])). Beim Eindampfen der wässerigen Lösung tritt Zersetzung unter Bildung von Tl_2O_3 ein.

Klobb hat eine Reihe von Permanganaten der Kobaltammine dargestellt[1494]). Das übermangansaure Luteocobaltammin hat die Formel $[Co(NH_3)_6](MnO_4)_3$; 1 bezw. $2\,MnO_4$-Gruppen können durch Br bezw. Cl ersetzt werden.

Die wässerigen Lösungen der Erdalkali- und Schwermetallpermanganate kann man auch nach einem Patent der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron[1495]) technisch darstellen, indem man elektrolytisch, ähnlich, wie es

S. 847 beschrieben wurde, in dem durch ein Diaphragma abgetrennten Anodenraum eine Lösung von Übermangansäure erzeugt und diese mit dem Hydroxyd des betreffenden Metalls versetzt.

Über die Lösungen der verschiedenen Permanganate werden folgende Angaben gemacht:

a) Löslichkeit[1489]):

Bei	2^0	7^0	19^0	60^0
$RbMnO_4$	0,46	0,603 [1496])	1,06	4,68 g in 100 g Lösung.
$CsMnO_4$	0,097 (1^0)		0,23	1,25 „

b) Äquivalentleitfähigkeit in reziproken Ohm bei 25^0 [1469]):

l/Mol	$LiMnO_4$	$AgMnO_4$	$^1/_2\,Ca(MnO_4)_2$	$^1/_2\,Sr(MnO_4)_2$	$^1/_2\,Ba(MnO_4)_2$
32	87,2	—	—	—	93,4
64	90,2	113,3	103,6	107,7	100,0
128	94,0	116,6	108,1	111,6	105,1
256	96,5	118,2	111,8	114,7	108,0
512	98,9	119,4	116,0	116,8	112,5
1024	101,5	120,1	119,1	117,6	114,4

Energetische Beziehungen des sechs- und siebenwertigen Mangans zu den übrigen Oxydationsstufen. Oxydationspotentiale.

1. Das Normalpotential des elektrochemischen Vorgangs:



$$MnO_4' \rightarrow MnO_4'' + \oplus$$

wurde von Sackur und Taegener durch Messung von Ketten des Typus:



$$(Pt) \mid KMnO_4,\ K_2MnO_4,\ KOH \mid 0{,}8\,n\ KOH,\ HgO \mid Hg$$

für Zimmertemperatur mit einiger Annäherung ermittelt. Aus ihren Messungen folgt für das Normaloxydationspotential Permanganat-Manganat etwa:

$$_0\varepsilon_h = +\,0{,}61 \text{ Volt.}$$

Dieser Wert ist unabhängig von der Acidität oder Alkalität der Lösung. Mit den Konzentrationen von Permanganat und Manganat ändert er sich bei Zimmertemperatur nach der Beziehung:

$$\varepsilon_h = +\,0{,}61 + 0{,}058 \log [MnO_4'] - 0{,}058 \log [MnO_4''] \text{ Volt.}$$

2. Für den elektrochemischen Übergang des Manganats in Mangandioxyd:

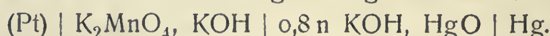


$$MnO_4'' + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH' + 2\oplus$$

geben Sackur und Taegener das Normalpotential in normalalkalischer Lösung ($[OH'] = 1$) zu etwa:

$$_0\varepsilon_h = +\,0{,}50 \text{ Volt}$$

an. Dieser Wert wurde aus Messungen hergeleitet an Ketten vom Typus:



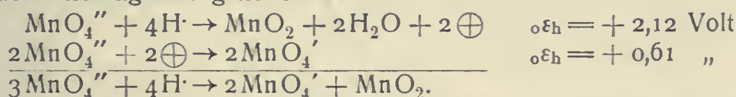
$$(Pt) \mid K_2MnO_4,\ KOH \mid 0{,}8\,n\ KOH,\ HgO \mid Hg.$$

Da bei den hohen KOH-Konzentrationen, die angewandt wurden, sich aus K_2MnO_4 freiwillig MnO_2 unter Sauerstoffentbindung bilden kann, hat man sich auf der Platinelektrode eine feine MnO_2-Schicht anwesend zu denken. An Elektroden, die vorher elektrolytisch mit MnO_2 überzogen worden waren, konnten nur schwankende Potentialwerte beobachtet werden.

Für veränderliche Manganat- und Alkalikonzentration wird:

$$\varepsilon_h = +0{,}50 + 0{,}029 \log [MnO_4''] - 0{,}116 \log [OH'] \text{ Volt.}$$

Das Oxydationspotential steigt also außerordentlich mit abnehmender Alkalität der Lösung. Eine neutrale 1 molare MnO_4''-Lösung würde bereits $\varepsilon_h = +1{,}31$, und eine normalsaure Lösung $\varepsilon_h = +2{,}12$ Volt aufweisen. Derartige Lösungen sind aber gar nicht beständig: die starke Triebkraft zum Übergang in MnO_2 überwindet das viel geringere Potential Permanganat-Manganat, so daß, wie man sich vorstellen kann, unter „chemischem Kurzschluß" einer galvanischen Kette, durch die Reduktion eines Drittels des Manganats zu Mangandioxyd die übrigen zwei Drittel auf die Oxydationsstufe des Permanganats gehoben werden:



$$MnO_4'' + 4H^{\cdot} \rightarrow MnO_2 + 2H_2O + 2\oplus \qquad {}_0\varepsilon_h = +2{,}12 \text{ Volt}$$
$$2MnO_4'' + 2\oplus \rightarrow 2MnO_4' \qquad {}_0\varepsilon_h = +0{,}61 \text{ „}$$
$$3MnO_4'' + 4H^{\cdot} \rightarrow 2MnO_4' + MnO_2.$$

Die freie Energie dieses selbtstätigen Zerfalls ergibt sich für normale Konzentrationen zu 2 F (2,12 — 0,61) = 3,02 F Joule = 69600 cal und für beliebige Konzentrationen zu:

$$69600 + 5320 \log [H^{\cdot}] + 3990 \log [MnO_4''] - 2660 \log [MnO_4'] \text{ cal.}$$

Die Zerfallstendenz steigt also außerordentlich mit zunehmender Acidität; in der Tat tritt der beschriebene Zerfall bereits in schwach alkalischer Lösung ein.

3. Die beiden angeführten Normalpotentiale gestatten nach bekannten Prinzipien die Berechnung des Normalpotentials für den elektrochemischen Übergang von Permanganat in Mangandioxyd:

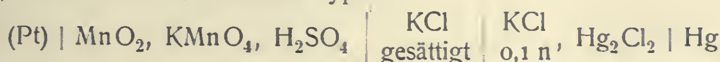


$$MnO_4' + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH' + 3\oplus.$$

Man erhält für normalalkalische Lösung ($[OH'] = 1$):

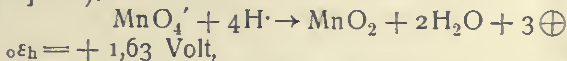
$${}_0\varepsilon_h = +0{,}54 \text{ Volt, und für beliebige Konzentrationen:}$$
$$\varepsilon_h = +0{,}54 + 0{,}019 \log [MnO_4'] - 0{,}077 \log [OH'] \text{ Volt.}$$

Dieser Wert wird durch ältere Messungen von Inglis[1456]) aufs beste bestätigt, die sich auf Ketten vom Typus:



$$(Pt) \mid MnO_2,\ KMnO_4,\ H_2SO_4 \left| \begin{matrix} KCl \\ \text{gesättigt} \end{matrix} \right| \begin{matrix} KCl \\ 0{,}1\,n \end{matrix},\ Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

bei Zimmertemperatur beziehen. Aus den beobachteten EMK-Werten berechnet sich für das Normalpotential des gleichen Vorgangs in normalsaurer Lösung ($[H^{\cdot}] = 1$):



$$MnO_4' + 4H^{\cdot} \rightarrow MnO_2 + 2H_2O + 3\oplus$$
$${}_0\varepsilon_h = +1{,}63 \text{ Volt,}$$

$$\varepsilon_h = +1{,}63 + 0{,}019 \log [MnO_4'] + 0{,}077 \log [H^{\cdot}] \text{ Volt,}$$

und daraus für normalalkalische Lösung:

$${}_0\varepsilon_h = +0{,}52 \text{ Volt.}$$

4. Aus dem Permanganat-Mangandioxydpotential und dem Mangandioxyd-Manganopotential (für normalsaure Lösung +1,35 Volt, vgl. S. 828) folgt für den Vorgang:



$$MnO_4' + 8H^{\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O + 5\oplus,$$

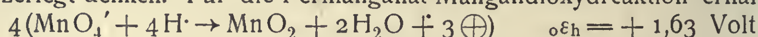
also für das Permanganat-Manganopotential in normalsaurer Lösung:

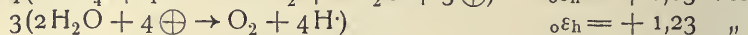
$${}_0\varepsilon_h = +1{,}52 \text{ Volt,}$$

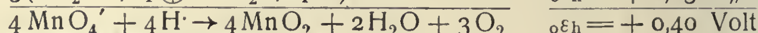
und für beliebige Konzentrationen:

$$\varepsilon_h = +1{,}52 + 0{,}012 \log [MnO_4'] - 0{,}012 \log [Mn^{\cdot\cdot}] + 0{,}093 \log [H^{\cdot}] \text{ Volt.}$$

Auch die Oxydationskraft des Permanganats bei seinem Übergang in Mangandioxyd (siehe oben) und besonders in die niedrigste Oxydationsstufe, Manganoion, steigt also mit zunehmender Acidität stark an, und zwar stärker als es mit der zur Entwicklung von Sauerstoff aus Wasser nötigen Triebkraft der Fall ist, so daß auch der latente Sauerstoffdruck dieser Lösungen mit steigender Acidität zunimmt. Um diesen zu berechnen, kann man sich wieder die chemische Reaktion der Sauerstoffentwicklung in zwei elektrochemische Teilreaktionen einer chemisch kurzgeschlossenen galvanischen Kette zerlegt denken. Für die Permanganat-Mangandioxydreaktion erhält man:


$$4(MnO_4' + 4H^{\cdot} \rightarrow MnO_2 + 2H_2O + 3\oplus) \qquad {}_0\varepsilon_h = +1,63 \text{ Volt}$$


$$3(2H_2O + 4\oplus \rightarrow O_2 + 4H^{\cdot}) \qquad {}_0\varepsilon_h = +1,23 \text{ ,,}$$


$$4MnO_4' + 4H^{\cdot} \rightarrow 4MnO_2 + 2H_2O + 3O_2 \qquad {}_0\varepsilon_h = +0,40 \text{ Volt}$$

und somit die freie Energie:

$$12F\,(0,4 + 0,019 \log [MnO_4'] + 0,019 \log [H^{\cdot}] - 0,0145 \log p_{O_2}) \text{ Joule.}$$

Für den Sauerstoffdruck p_{O_2} (in Atm.), der der Triebkraft das Gleichgewicht halten würde, ergibt sich also:

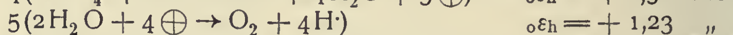
$$\log p_{O_2} = 27,6 + 1,3 \log [MnO_4'] + 1,3 \log [H^{\cdot}],$$

d. i. bei der Konzentration 1 der Reaktionsteilnehmer

$$p_{O_2} = 10^{27,6} \text{ Atm.}$$

Für die Permanganat-Manganoreaktion erhält man in gleicher Weise:


$$4(MnO_4' + 8H^{\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O + 5\oplus) \qquad {}_0\varepsilon_h = +1,52 \text{ Volt}$$


$$5(2H_2O + 4\oplus \rightarrow O_2 + 4H^{\cdot}) \qquad {}_0\varepsilon_h = +1,23 \text{ ,,}$$


$$4MnO_4' + 12H^{\cdot} \rightarrow 4Mn^{\cdot\cdot} + 6H_2O + 5O_2 \qquad {}_0\varepsilon_h = +0,29 \text{ Volt}$$

somit die freie Energie:

$$20F\,(0,29 + 0,012 \log [MnO_4'] - 0,012 \log [Mn^{\cdot\cdot}] + 0,035 \log [H^{\cdot}] - 0,0145 \log p_{O_2}) \text{ Joule,}$$

und den latenten Sauerstoffdruck:

$$\log p_{O_2} = 20 + 0,8 \log [MnO_4'] - 0,8 \log [Mn^{\cdot\cdot}] + 2,4 \log H^{\cdot},$$

d. i. bei der Konzentration 1 der Reaktionsteilnehmer

$$p_{O_2} = 10^{20} \text{ Atm.}$$

Die Tendenz zur Bildung von Manganosalz steigt also mit zunehmender Acidität der Lösung stärker an als diejenige zur Bildung von Mangandioxyd.

Die Oxydationspotentiale der Übergänge zwischen den verschiedenen Wertigkeitsstufen des Mangans sind in der folgenden Übersicht für normalsaure und normalalkalische Lösung, nach steigenden Werten angeordnet, zusammengestellt, wobei in beiden Reihen das Potential des Sauerstoffs von Atmosphärendruck zum Vergleich eingefügt ist:

Vorgang	${}_0\varepsilon_h$ für $[H^{\cdot}] = 1$ Volt	Vorgang	${}_0\varepsilon_h$ für $[OH'] = 1$ Volt
($MnO_4' \rightarrow MnO_4''$	+ 0,61)		
$O_2 \rightarrow H_2O$	+ 1,23	$O_2 \rightarrow OH'$	+ 0,41
$MnO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot}$	+ 1,35	$MnO_4'' \rightarrow MnO_2$	+ 0,50
$MnO_4' \rightarrow Mn^{\cdot\cdot}$	+ 1,52	$MnO_4' \rightarrow MnO_2$	+ 0,52
$MnO_4' \rightarrow MnO_2$	+ 1,63	$MnO_4' \rightarrow MnO_4''$	+ 0,61
($MnO_4'' \rightarrow MnO_2$	+ 2,12)		

Der erste und letzte Wert in der ersten Reihe sind eingeklammert, weil MnO_4'' in sauren Lösungen, wie oben erörtert, nicht beständig ist Im

übrigen zeigt die Zusammenstellung, daß in saurer wie in alkalischer Lösung Mangandioxyd, Manganat und Permanganat sämtlich einen stärkeren Oxydationstrieb haben als Sauerstoff von 1 Atm. Im allgemeinen ist auch die Geschwindigkeit der betreffenden Reaktionen so groß, daß diese Stoffe zu den besten Oxydationsmitteln gehören. Inwieweit der tatsächliche Verlauf der Oxydationsreaktionen im einzelnen durch die Reaktionswege, durch Bildung von Zwischenstufen (3- und 5-wertiges Mangan), durch katalytische Wirkung der Reaktionsprodukte selbst oder durch zugesetzte Stoffe beeinflußt wird, ist oben z. T. erörtert worden.

Literatur.

1) A. E. Nordenskiöld, Carl Wilhelm Scheeles Bref och Anteckningar. Stockholm 1892.
2) Scheele, Opusc. **1**, 227, Crelles N. Entd. I, 112, 140.
3) Bergmann, Opusc. **2**, 201.
4) Hjelm, Crelles Ann. **1**, 158, 446, 1787.
5) Pott, Examen chymicum magnesia vitrariorum, Germanis Braunstein, 1740.
6) G. Bertrand, Le manganèse dans la nature. Revue gén. de Chimie **1905**, 205.
7) W. Clarke, Chem. News **61**, 31, 1890.
8) Cornu, Compt. rend. **86**, 315, 530, 1878.
9) Gorup-Besanez, Liebigs Ann. **100**, 106, 1856; **118**, 220, 1861.
10) Campani, Gazz. Chim. Italiana **6**, 464, 1876.
11) Dunnington, Amer. Chem. Journ. **4**, 138, 1882.
12) De Vrij, Chem. News **23**, 155, 1871.
13) Leclerc, Compt. rend. **75**, 1209, 1872.
14) Maumené, Compt. rend. **98**, 1417, 1884.
14a) Burmann, Schweiz. Wochschr. f. Chem. u. Pharm. **49**, 562, 1911.
15) Cottereau, Journ. chimie méd. [3] **5**, 179, 1849.
16) Béchamp, Compt. rend. **49**, 895, 1859.
17) Burin de Buisson, Sur l'existence du manganèse dans le sang humain. Lyon 1852.
18) Pollaci, Nuovo Cimento [2] **4**, 41, 1870.
19) Campani, Gazz. Chim. Italiana **2**, 469, 1872.
20) Horsford, Sill. Amer. Journ. [2] **11**, 259, 1851.
20a) Bertrand u. Medigreceanu, Compt. rend. **154**, 941, 1912.
21) Forchhammer, Pogg. Ann. **95**, 60, 1855.
22) Wells, Sill. Amer. Journ. [2] **13**, 9, 1852.
23) Raab, Jahrbuch d. Min. **1871**, 517.
24) Chapmann, Phil. Mag. [6] **3**, 114, 1852.
25) Crum, Liebigs Ann. **60**, 219, 1846.
26) A. Vogel, N. Rep. Pharm. **19**, 423, 1870.
27) Dieulafait, Compt. rend. **98**, 589, 634, 1884.
28) Boussingault, Ann. chim. phys. [5] **2**, 76, 1874; **27**, 289, 1882.
29) Roth, Chem. Geologie I, 575.
30) Bechi, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **5**, 292, 1872.
31) Forchhammer, Proc. R. Soc. Edinb. **2**, 303, 1850.
32) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **30**, 543, 1883.
33) Dieulafait, Compt. rend. **101**, 609, 676, 1885.
34) L. Beck, Lehre von den Erzlagerstätten, 2. Aufl. Berlin.
35) B. Neumann, Die Metalle. Halle 1904.
36) Fuchs et De Launay, Traité des gîtes minéraux et métallifères. Paris 1893.
37) D'Acchiardi, I metalli, loro minerali e miniere. Milano 1883.
38) Maurice Lecomte-Denis, Le manganèse: Propriétés, applications, Minerais, Gisements. Paris 1908.
39) John, Gehlens Journ. Phys. Chem. **3**, 452, 1807.
40) H. Sainte Claire-Deville, Ann. chim. phys. [3] **46**, 182, 1856.
41) Regnault, Ann. chim. phys. [2] **62**, 350, 1836.
42) Valenciennes, Compt. rend. **70**, 607, 1870.

43) Mason und Parkes, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **4**, 534, 1871.
44) Loughlin, Chem. News **25**, 139, 1872.
45) H. Tamm, Chem. News **26**, 37, 111, 1872.
46) Hopkins, D.R.P. 138808.
47) Cabot und Vaughan, Amer. Pat. 556457.
48) Sternberg und Deutsch, D.R.P. 69704; Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **26**, Ref. 902, 1893.
49) Moissan, Compt. rend. **116**, 349, 1893; Le four électrique, Paris 1897, S. 217; Der elektrische Ofen, Berlin 1897, S. 203; Bull. soc. chim. [3] **11**, 13, 1894; Ann. chim. phys. [7] **3**, 286, 1895.
50) Hunt, Chem. News **53**, 64, 1886.
51) Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl., S. 519, 1903.
52) Troost und Hautefeuille, Compt. rend. **80**, 909, 964; **81**, 264, 4263, 1875; Ann. chim. phys. [5] **9**, 65, 1876.
53) Goldschmidt, Ztschr. f. Elektrochem. **4**, 494, 1898.
54) Green und Wahl, D.R.P. 70773; Engl. Pat. 82, 1893; Journ. Soc. Chem. Ind. **12**, 361, 1893.
55) Garrison, Chem. News **67**, 114, 1893.
56) Green, Berg- und Hüttenm. Ztg. **52**, 305, 1893.
57) Weiß und Aichel, Ann. Chem. **337**, 377, 1904.
58) E. Beckmann, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 904, 1905.
59) H. Goldschmidt, Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 558, 1908.
60) Brunner, Pogg. Ann. **101**, 264, 1857; **103**, 139, 1858.
61) Bullock, Chem. News **60**, 20, 1889.
62) Diehl, Chem. Industrie **8**, 318, 1885.
63) Glatzel, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **22**, 2857, 1889.
64) Frémy, Compt. rend. **44**, 632, 1857.
65) Bunsen, Pogg. Ann. **91**, 619, 1854.
66) F. Krupp, D.R.P. 81225.
67) Voltmer, D.R.P. 74959; Jahrb. d. Elektrochem. **1**, 174, 1894.
68) Simon, D.R.P. 13144; Engl. Pat. 17190, 1900; The Electrochemist and Metallurgist **1**, 55, 1901; Jahrb. d. Elektrochem. **8**, 550, 1901.
69) Gin, La fabrication électrique du ferromanganèse en France. Procédé Simon, Paris 1901, Imprimerie Chaix; Mémoire sur l'électrométallurgie du manganèse en Russie. Paris, Selbstverlag.
70) Gin, Bulletin technologique 1904.
71) Poumarède, Compt. rend. **22**, 948, 1846.
72) Maack, Über das Verhalten des Magnesiums und Aluminiums zu den Salzlösungen verschiedener Metalle. Dissertation, Göttingen 1862.
73) Phipson, Proc. Roy. Soc. Lond. **13**, 217; Chem. News **9**, 219, 1864.
74) Roussin, Journ. Pharm. [4] **3**, 413, 1866.
75) Commaille, Compt. rend. **63**, 556, 1866.
76) Kern, Chem. News **33**, 236, 1876.
77) Warren, Chem. News **60**, 187, 1889; **61**, 183, 1890; Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **23**, Ref. 560, 1890.
78) Hibbs und Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **16**, 822, 1894.
79) Abegg, Auerbach, Luther, Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten. Halle 1911, Verlag von Wilhelm Knapp.
80) Abeggs Handbuch d. anorg. Chem. III, 1, S. 66.
81) Giles, Phil. Mag. [4] **24**, 328, 1862.
82) Moissan, Ann. chim. phys. [5] **21**, 233, 1880; Compt. rend. **88**, 180, 1879.
83) Guntz, Bull. soc. chim. [3] **7**, 275, 1892.
84) Prelinger, Monatshefte d. Chem. **14**, 353, 1893.
85) Wöhler, Ann. chim. phys. [3] **53**, 359, 1858; Liebigs Ann. **106**, 54, 1858.
86) J. R. Rydberg, Ztschr. f. physik. Chem. **33**, 353, 1900.
87) Th. W. Richards, Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 519, 1907; Ztschr. f. phyik. Chem. **61**, 183, 1907.
88) H. Heraeus, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 185, 1902.
89) M. Levin und G. Tammann, Ztschr. f. anorg. Chem. **47**, 136, 1905.

89a) O. Ruff und O. Goecke, Ztschr. f. angew. Chem. **24**, 1459, 1911.
90) G. H. Burgess, Bull. Bureau of Standards **3**, 345, 1907.
91) S. Zemczuzny und N. Efremow, Ztschr. f. anorg. Chem. **57**, 241, 1908.
92) A. Stadeler, Metallurgie **5**, 260, 281, 1908.
93) Jordan, Compt. rend. **86**, 1374, 1878; **116**, 752, 1893.
94) Lorenz und Heusler, Ztschr. f. anorg. Chem. **3**, 225, 1893.
95) Moissan, Compt. rend. **116**, 1222, 1429, 1893; Ann. chim. phys. [7] **9**, 137, 1896.
96) Moissan, Compt. rend. **142**, 425, 1906.
97) E. A. Wraight, Metallurgie **5**, 393, 1909.
98) H. C. Greenwood, Proc. Royal Soc. London, A **82**, 396, 1909; Ztschr. f. Elektroch. **18**, 319, 1912.
99) Regnault, Ann. chim. phys. [3] **53**, 359, 1858.
100) R. Laemmel, Ann. Phys. [4] **16**, 551, 1905.
101) T. W. Richards und F. G. Jackson, Ztschr. physik. Chem. **70**, 414, 1910.
101a) H. v. Wartenberg, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **12**, 105, 1910.
102) Warren, Chem. News **56**, 27, 1887.
102a) Seckelson, Wied. Ann. **67**, 56, 1899.
103) P. Weiß und H. K. Onnes, Compt. rend. **150**, 687, 1910.
104) W. Gebhardt, Inaug.-Diss., Marburg 1909.
104a) M. Owen, K. Akad. Wetensch. Amsterdam **20**, 673, 1912; Ann. Phys. [4] **37**, 657, 1912.
105) Kōtarō Honda, Ann. Physik [4] **32**, 1027, 1910; Physik. Ztschr. **11**, 1078, 1911.
105a) K. Honda, Physik. Zeitschr. **11**, 1078, 1911.
105b) Fr. Fischer und Schröter, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 1454, 1910.
106) Th. Naske und A. Westermann, Stahl und Eisen **1903**, 234.
107) Guntz und Ferée, Bull. soc. chim. [3] **15**, 132, 1896.
108) C. Montemartini, Gazz. Chim. Ital. **22**a, 426, 1892.
109) Moissan, Ann. chim. phys. [6] **24**, 246, 1891.
110) Moissan, Compt. rend. **130**, 622, 1900.
111) Stone, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 230, 1896.
112) Guntz und Ferée, Compt. rend. **122**, 465, 1896.
113) A. Lidoff, Journ. d. Russ. Physik.-Chem. Ges. **35**, 1238, 1904.
114) G. Charpy, Compt. rend. **148**, 560, 1909.
115) Guntz, Compt. rend. **114**, 115, 1892.
116) Guntz und Sarmström, Ztschr. f. angew. Chem. **6**, 729, 1893.
117) Santi, Boll. Chim. Farm. **43**, 673, 1904.
118) Schild, Berg- u. Hüttenm. Ztg. **47**, 251, 1888.
119) Schutzenberger, Compt. rend. **69**, 196, 1869.
119a) Le Blanc und Weyl, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **45**, 2300, 1912.
120) Moissan, Bull. soc. chim. [3] **27**, 664, 1902.
121) G. Tammann, Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 803, 1908.
122) Franke, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 166, 1887.
123) Hambly und Thorpe, Journ. Chem. Soc. **53**, 175, 1888.
124) Glaser, Ztschr. f. anorg. Chem. **36**, 1, 1903.
125) G. Moeller, Ztschr. f. physik. Chem. **12**, 555, 1893.
126) A. Piccini, Ztschr. f. anorg. Chem. **12**, 169, 1896.
127) B. Neumann, Ztschr. f. physik. Chem. **14**, 217, 1894.
128) Wilsmore, Ztschr. f. physik. Chem. **35**, 291, 1900.
129) R. Lorenz und G. Hostelet, Traité pratique d'électrochimie S. 308. Paris 1905.
130) Muthmann, Sitz.-Ber. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. Math.-physik. Kl. **34**, 201, 1904.
131) W. J. Müller, Ztschr. f. physik. Chem. **48**, 577, 1904.
132) W. J. Müller, Ztschr. f. Elektochem. **10**, 518, 1904.
133) H. Kuessner, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 758, 1910.
134) W. J. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 755, 1905.
135) G. Bertrand, Ber. d. V. Int. Kongr. angew. Chem. zu Berlin 1903, Bd. III, 839.
136) G. Bertrand, Atti del VI. Cong. int. di Chim. applicata a Roma 1906, IV, 425.
137) Aso, Nagaoka und Sawa, Bull. of the College of Agriculture of Tokio V, 1903; VI, 1904.

138) Kanter, Thèse, St. Petersbourg 1903.
139) Hill, Journ. of the royal agricultural Society of England **64**, 348, 1903.
140) Gößl, Beiheft botan. Centralblatt **18**, 119.
141) Passerini, Boll. Istituto agr. di Scandicci [2] **6**, 1, 1905.
142) Chapmann, Phil. Mag. [5] **2**, 459, 1876.
143) A. Seyewetz und P. Trawitz, Bull. soc. chim. [3] **29**, 871, 1903; Compt. rend. **137**, 130, 1903.
144) Crum, Liebigs Ann. **55**, 219, 1845.
145) H. Rose, Journ. f. prakt. Chemie **76**, 115, 1859.
146) Hoppe-Seyler, Journ. f. prakt. Chem. **90**, 303, 1863.
147) C. Schneider, Monatshefte d. Chem. **9**, 242, 1888.
148) L. Blum, Ztschr. f. analyt. Chem. **30**, 284, 1891.
149) C. Rößler, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **12**, 925, 1879.
150) F. Wöhler, Pogg. Ann. **41**, 344, 1837.
151) H. Rose, Pogg. Ann. **101**, 229, 1857.
152) A. Guyard, Bull. soc. chim. **6**, 89, 1863.
153) J. Volhard, Liebigs Ann. **198**, 318, 1879.
154) Meineke, Rep. d. analyt. Chem. **3**, 337, 1883; **5**, 1, 1885.
155) A. C. Sarkar und J. M. Dutta, Ztschr. f. anorg. Chem. **67**, 225, 1910.
156) A. Skrabal, Ztschr. f. anorg. Chem. **68**, 48, 1910.
157) Ed. Donath und R. Schoffel, Monatshefte d. Chem. **7**, 639, 1886.
158) E. Deiß, Chem.-Ztg. **1910**, 237.
159) Ed. Donath, Chem.-Ztg. **1910**, 437.
159a) Metzger und Marrs, Journ. Ind. Engin. Chem. **3**, 333, 1911.
160) G. Lunge, Ztschr. f. angew. Chem. **1890**, 6.
161) G. Bodländer, Ztschr. f. angew. Chem. **1894**, 439.
161a) G. Bertrand, Bull. soc. chim. [4] **9**, 361, 1911.
162) Moore, Chem. News **53**, 209, 1886.
163) Smith und Fränkel, Chem. News **60**, 262, 1889.
164) Warren, Chem. News **55**, 155, 1887.
165) Prelinger, Monatshefte d. Chem. **15**, 391, 1894.
166) G. G. Henderson und J. C. Galletly, Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 387, 1908.
167) F. Haber und van Oordt, Ztschr. f. anorg. Chem. **44**, 341, 1905.
168) J. Shukow, Journ. d. Russ. Physik.-Chem Ges. **40**, 457, 1908.
169) J. Shukow, Journ. d. Russ. Physik.-Chem. Ges. **42**, 42, 1910.
170) E. Wedekind, Physik. Ztschr. **7**, 805, 1906.
171) E. Wedekind, Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 810, 1906.
172) E. Wedekind, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 3769, 1908.
173) Schrötter, Ber. d. Wiener Akad. **1849**, I, 305, 1849.
174) Wöhler u. Merkel, Liebigs Ann. **86**, 371, 1853.
175) Struve, Bull. Acad. Petersbourg **1**, 470, 1860.
176) Rose, Pogg. Ann. **24**, 335, 1832.
177) Pelletier, Ann. chim. phys. [1] **13**, 137, 1792.
178) v. Jüptner, Österr. Berg- und Hüttenm. Ztg. **42**, 298, 1894.
179) Matignon und Trannoy, Compt. rend. **141**, 190, 1905.
180) A. Granger, Compt. rend. **124**, 190, 1897.
181) A. Granger, Ann. chim. phys. [7] **14**, 34, 1898.
182) E. Wedekind und Th. Veit, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 1268, 1907.
182a) S. Hilpert und Th. Dieckmann, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **44**, 2831, 1911.
183) Kane, Quarterly Journ. of Sc. [N. S.] **6**, 381, 1830; Pogg. Ann. **19**, 145, 1830.
184) E. Wedekind, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 850, 1905.
184a) E. Wedekind und Th. Veit, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **44**, 2663, 1911.
185) G. Arrivaut, Procès verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux. (Séance du 16 Juillet 1908.)
185a) S. Hilpert und Th. Dieckmann, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **44**, 2378, 1911.
185b) K. Friedrich und P. Schoen, Metallurgie **8**, 737, 1911.
186) R. S. Williams, Ztschr. für anorg. Chem. **55**, 1, 1907.
186a) N. Puschin, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**, 869, 1907.

187) E. Wedekind, Ztschr. f. physik. Chem. **66**, 616, 1909; Ztschr. f. Elektroch. **15**, 549, 1909.
188) Binet de Jassoneix, Compt. rend. **139**, 1209, 1904.
188a) Fr. Fischer und Schröter, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 1465, 1910.
189) Binet de Jassoneix, Compt. rend. **142**, 1336, 1906.
190) Binet de Jassoneix, Bull. soc. chim. [3] **35**, 102, 1906.
191) Binet de Jassoneix, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 3193, 1907.
192) E. Wedekind, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 1228, 1905.
193) E. Wedekind, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 3851, 1907.
194) O. P. Watts, Bull. of the University of Wisconsin No. 145, S. 255, 1906. Chem. Zentralbl. **1908**, I, 598.
195) J. Hoffmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **59**, 127, 1908; **66**, 361, 1910.
195 a) J. Hoffmann, Chem. Ind. **34**, 241, 1911.
195 b) J. Hoffmann, Chem.-Ztg. **34**, 1349, 1911.
196) Wöhler und F. Michel, Liebigs Ann. **115**, 102, 1860.
197) F. Michel, Verb. des Aluminiums mit Metallen. Inaug.-Diss., Göttingen 1860, S. 26.
198) Terreil, Bull. soc. chim. [2] **21**, 289, 1874.
199) Combes, Compt. rend. **122**, 1482, 1896.
200) Brunck, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 2733, 1901.
201) L. Guillet, Compt. rend. **134**, 236, 1902.
202) L. Guillet, Le genie Civil **41**, 139, 156, 169, 188, 363, 377, 393, 1902. — Contribution à l'étude des alliages d'aluminium. Thèse 1902, Paris.
203) G. Arrivaut, Contribution à l'étude des alliages du manganèse. Thèse Bordeaux, 1907.
204) G. Hindrichs, Ztschr. f. anorg. Chem. **59**, 441, 1908.
204a) E. B. Stephenson, Phys. Rev. **30**, 127, 1910.
205) Brown, Journ. f. prakt. Chem. **17**, 492, 1839.
206) A. Gautier und L. Hallopeau, Compt. rend. **108**, 806, 1889.
207) H. Moissan, Compt. rend. **122**, 421, 1896; Bull. soc. chim. [3] **15**, 1266, 1896.
207a) E. Gersten, Diss. Danzig 1912; O. Ruff, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **45**, 3139, 1912; Ruff und Gersten, ebenda **46**, 400, 1913.
208) H. Moissan, Compt. rend. **125**, 839, 1897.
209) L. M. Bullier u. La Société des carbures métalliques. D. R. P. 118177; Chem. Zentralbl. **1901**, I, 604.
210) E. Wedekind, Compt. rend. **143**, 1229, 1907.
211) Gin und Leleux, Compt. rend. **126**, 749, 1898.
212) Le Chatelier, Compt. rend. **122**, 80, 1896.
213) Cloez, Compt. rend. **86**, 1248, 1878.
214) M. Berthelot, Compt. rend. **132**, 281, 1901; Ann. chim. phys. [7] **22**, 464, 1901.
215) Arnold und Read, Journ. Chem. Soc. **65**, 788, 1894.
216) Carnot und Goutal, Ann. des Mines [9] **18**, 263, 1900.
217) R. Schenck, Physikalische Chemie der Metalle. Knapp, Halle 1909.
218) R. Schenck, H. Semiller und V. Falcke, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 1724, 1907.
219) Sefstrom, Berzelius' Jahresber. **10**, 123.
220) Warren, Chem. News. **78**, 318, 1898.
221) Vigouroux, Ann. chim. phys. [7] **12**, 153, 1896.
222) Lebeau, Ann. chim. phys. [8] **1**, 553, 1904.
222a) A. de Schulten, Compt. rend. **152**, 1107, 1911.
223) Vigouroux, Compt. rend. **121**, 771, 1895.
224) Vigouroux, Compt. rend. **141**, 722, 1905.
225) De Chalmot, Amer. Chem. Journ. **18**, 536, 1898.
226) G. Gin, Compt. rend. **143**, 594, 1906.
227) Lebeau, Compt. rend. **144**, 85, 1907.
228) F. Doerinckel, Ztschr. f. anorg. Chem. **50**, 117, 1906.
229) W. Guertler, Metallographie I, S. 352.
230) C. L. Sargent, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 783, 1900.
230a) G. Arrivaut, Compt. rend. **143**, 285, 464, 1906.

231) Böttger, Journ. f. prakt. Chem. **3**, 285, 1834; **12**, 350, 1837.
232) Schumann, Wied. Ann. [2] **43**, 110, 1891.
233) Schönbein, Pogg. Ann. **112**, 445, 1861.
234) Barret, Brown und Hadfield, Transact. Roy. Dublin Soc. [2] **7**, 1899.
235) H. Le Chatelier, Compt. rend. **119**, 272, 1894.
236) Hogg, Chem. News **66**, 140, 1892; Beiblätter Ann. Phys. **17**, 224, 1893.
237) Ch. Ed. Guillaume, Essai d'une théorie des alliages de Heusler. L'industrie électrique 10 Dec. 1905; Rev. Gén. d. Sciences **1904**, 924; **1905**, 1066; Soc. intern. des Electriciens Juin 1906.
238) Ch. Maurain, La revue électrique **8**, 285, 304, 1907.
239) J. A. Flemming und R. A. Hadfield, Proc. of the Roy. Soc. **76** A, 271, 1905; The Electrician **1905**, Heft vom 16. Juni.
239a) S. Hilpert, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **44**, 1614, 1911.
240) G. Tammann, Ztschr. f. phys. Chem. **65**, 73, 1909.
241) Isabellenhütte in Dillenburg D. R. P. Nr. 144584.
242) (I) Fr. Heusler, Verh. d. Deutsch. physik. Ges. **5**, 219, 1903.
243) (II) Fr. Heusler, W. Starck und E. Haupt, Verh. d. Deutsch. physik. Ges. **5**, 220, 1903.
244) (IIIa) Fr. Heusler, F. Richarz, W. Starck und E. Haupt, Schriften d. Naturf. Ges. Marburg [5] **13**, 237, 1904.
245) (IIIb) Fr. Heusler, Verhandl. f. Gewerbefleiß **1903**, 277.
246) (IIIc) Fr. Heusler, Ztschr. f. angew. Chem. **17**, 260, 1904.
247) (IIId) E. Haupt, Naturw. Rundschau **21**, 69, 1906.
248) (IVa) E. Take, Schriften d. Naturf. Ges. Marburg. Sitzg. vom 13. Aug. 1904.
249) (IVb) E. Take, Verh. d. Deutsch. physik. Ges. **7**, 133, 1905.
250) (Va) E. Take, Schriften der Naturf. Ges. Marburg [6] **13**, 299, 1906.
251) (Vb) E. Take, Ann. d. Physik [4] **20**, 849, 1906.
252) (Vc) E. Take, Naturw. Rundschau **22**, 209, 221, 1907.
253) (VIa) P. Asteroth, Inaug.-Diss. Marburg 1907.
254) (VIb) P. Asteroth, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **10**, 21, 1908.
255) (VIc) P. Asteroth, Naturw. Rundschau **23**, 249, 1908.
256) (VII) H. Faßbender, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **10**, 256, 1908.
257) (VIIIa) Fr. Heusler, Schriften d. Naturf. Ges. Marburg. Sitzg. vom 16. Juni 1908.
258) (VIIIb) W. Preußer, Inaug.-Diss. Marburg 1909.
259) (IX) F. Richarz, Schriften d. Naturf. Ges. Marburg. Sitzg. vom 5. August 1908.
260) (X) Fr. Heusler und F. Richarz, Ztschr. f. anorg. Chem. **61**, 265, 1909.
261) Fr. Heusler, Festschrift für Otto Wallach, S. 467.
262) Gumlich, Ann. d. Phys. [4] **16**, 535, 1905; Elektrotechn. Ztschr. **26**, 203, 1906; Rev. Electrique **4**, 193, 1905.
263) L. Austin, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **6**, 211, 1904.
264) Hill, The Physical Review **21**, 335, 1905; **23**, 493, 1906; Rev. Electrique **4**, 376, 1905.
265) Hadfield, Chem. News **90**, 180, 1904.
266) R. C. Gray, Proc. Roy. Soc. **77** A, 256, 1906; Rev. électrique **5**, 223, 1906.
267) Guthe und Austin, Bull. of the Bureau of Standards, Washington, Vol II, 297, 1906; Eclairage électrique **49**, 256, 300, 1906.
268) A. D. Ross, Proc. Roy. Soc. Edinburgh [12] **27**, 88, 1907.
269) A. D. Ross und R. C. Gray, Proc. Roy. Soc. Edinburgh [14] **29**, 274, 1909.
270) A. D. Ross und R. C. Gray, Proc. Roy. Phil. Soc. Glasgow 1909.
271) A. D. Ross und R. C. Gray, Ztschr. f. anorg. Chem. **63**, 349, 1909.
272) Mac Lennan, Physical Review **24**, 449, 1907.
273) D. Steiner, Ann. d. Physik [4] **35**, 727, 1911.
274) A. A. Knowlton, Physical Review, **32**, 54, 1911.
275) L. O. Grondahl und S. Karren, Physical Review **33**, 531, 1911.
276) E. Take, Verh. d. Deutsch. physik. Ges. **12**, 1054, 1910.
277) E. Take, Abh. d. K. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. N. F. **8**, 2.
278) E. Take, Naturw. Rundschau **26**, 505, 521, 1911.
279) S. Hilpert und W. Mathesius, Ztschr. f. Elektrochem. **18**, 54, 1912.
280) Gwyer, Ztschr. f. anorg. Chem. **57**, 114, 1908.

281) F. Richarz, Physik. Ztschr. **12**, 151, 1911.
281a) S. Loria, Ann. d. Phys. [4] **38**, 889, 1912; P. Martin, Ann. d. Phys. [4] **39**, 625, 1912.
282) Giolitti und Tavanti, Gazz. Chim. Ital. **38**, II, 209, 1908.
283) Heycock und Neville, Phil. Trans. **189** A, 42, 1897; **202** A, 1, 1903.
284) Bachmann, Ztschr. Chem. Phys. u. Math. **4**, 312, 1859; **6**, 172, 1861.
285) Fromherz, Schweiggers Journ. **44**, 325, 1825.
286) Brandes, Pogg. Ann. **20**, 556, 1830.
287) Brandenburg, Schweiggers Journ. **14**, 336.
288) Wöhler, Berzelius' Jahresber. **11**, 186.
289) Völker, Liebigs Ann. **59**, 27, 1846.
290) Schwerdtfeger, Neues Jahrb. f. Pharm. **2**, 18, 31, 1854.
291) Reithner, Vierteljahrsschr. f. prakt. Chem. **4**, 377, 1855.
292) Burin de Buisson, Journ. Pharm. et Chim. [3] **28**, 345, 1855.
293) Burin de Buisson, Journ. Pharm. et Chim. [3] **37**, 253, 1860.
294) Gaultier de Claubry, Bull. Soc. Encour. [2] **57**, 633, 1858.
295) U. Schiff, Liebigs Ann. **118**, 365, 1861.
296) Bayley, Chem. News **41**, 242, 1880.
297) A. Gorgeu, Compt. rend. **36**, 861, 1853.
298) A. Gorgeu, Ann. chim. phys. [3] **42**, 70, 1854.
299) A. Gorgeu, Compt. rend. **47**, 629, 929, 1858.
300) Lassaigne, Ann. chim. phys. [2] **40**, 329, 1829.
301) Barreswill, Ann. chim. phys. [3] **17**, 53, 1846.
302) Reuben Philipps, The Chimist 1846.
303) Lefort, The Chimist 1852.
304) J. Wagner, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 31, 1890.
305) Gladstone, Proc. Roy. Soc. **60**, 140, 1896.
306) W. J. Pope, Journ. Chem. Soc. **70**, 1530, 1896.
307) A. E. Tutton, Journ. Chem. Soc. **71**, 235, 1897.
308) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **103**, 468, 1064, 1886; **104**, 1680, 1887; **105**, 45, 206, 1228, 1887; **106**, 452, 1781, 1888; **107**, 311, 1888.
309) V. Klatt und P. Lenard, Wied. Ann. **38**, 90, 1889.
310) Mourelo, Compt. rend. **128**, 1239, 1899.
311) G. Wiedemann, Elektrizität Bd. **3**, S. 852.
312) G. Jäger und St. Meyer, Wied. Ann. **63**, 89, 1897.
313) J. Liebknecht und A. P. Wills, Ann. Phys. [4] **1**, 178, 1900.
314) J. Liebknecht und A. P. Wills, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **33**, 443, 1900.
315) F. Auerbach, Magnetismus der verschiedenen Körper in Winkelmanns Handbuch der Physik. Band V, Tl. 2.
316) G. Piaggesi, Nuovo Cimento [2] **4**, 247, 1903.
317) A. Heydweiller, Ann. Phys. [4] **12**, 608, 1903.
318) Pascal, Ann. chim. phys. [8] **16**, 359, 520, 1909.
319) A. Gorgeu, Compt. rend. **106**, 703, 1888; Bull. soc. chim. [2] **49**, 668, 1888.
320) A. Gorgeu, Bull. soc. chim. [2] **49**, 668, 1888.
321) A. Gorgeu, Compt. rend. **84**, 177, 1877.
322) A. Gorgeu, Compt. rend. **108**, 948, 1889.
323) C. F. Schönbein, Pogg. Ann. **77**, 466, 1849.
324) Mailfert, Compt. rend. **94**, 860, 1186, 1882.
325) Maquenne, Compt. rend. **94**, 795, 1882.
326) Jannasch und Gottschalk, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 3111, 1904.
327) Rosenthal, Dinglers Polytech. Journ. **225**, 154, 1877.
328) Kwasnik, Arch. Pharm. **229**, 573, 1891.
329) Marshall, Chem. News **83**, 76, 1901.
329a) Walter, Chem. News **84**, 239, 1902.
330) Stehman, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 1204, 1902.
331) H. Baubigny, Compt. rend. **135**, 965, 1110, 1902; **136**, 449, 1903.
332) E. Pinerua y Alvarez, Ann. chim. anal. appl. **11**, 401, 1906; Chem. News **94**, 269, 1906; Atti del VI. Congresso internaz. di Chim. appl. (Roma), I. Bd., 2. Abt., S. 434.
333) Stromeyer, Schweiggers Journ. **21**, 223.

334) Schiel, Amer. Journ. Sc. [2] **15**, 275, 1852.
335) Rivot, Beudant und Daguin, Ann. d. Mines [5] **4**, 221, 1853.
336) H. Rose, Traité de chim. analytique. Vol. 2, p. 107. Paris 1862.
337) R. Fresenius, Ztschr. f. analyt. Chem. **11**, 295, 1872.
338) Kämmerer, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **4**, 218, 1871.
339) Waage, Ztschr. f. analyt. Chem. **10**, 206, 1871.
340) Morrell, Amer. Chemist **5**, 213, 1874.
341) Riley, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **10**, 911, 1877.
342) Denigès, Zschr. f. analyt. Chem. **31**, 316, 1892.
343) C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 66, 1842.
344) C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **134**, 528, 1868.
345) Simon, Repert. Pharm. **65**, 208.
346) D. Vitali, Boll. chim. farm. **37**, 545, 1898.
347) Benedikt, Amer. Chem. Journ. **34**, 581, 1906.
348) Hannay, Journ. Chem. Soc. **33**, 269, 1878.
349) Holzmann, Journ. prakt. Chem. **75**, 340, 1858.
350) Lenßen, Journ. prakt. Chem. **80**, 408, 1860.
351) W. Oechsner de Coninck, Bull. Acad. Belg. **1902**, 730.
352) Rube, Journ. prakt. Chem. **94**, 246, 1865.
353) Mailhe, Compt. rend. **132**, 1560, 1901.
354) H. Rose, Ber. Akad. Wiss. Berlin **1857**, 245.
355) Forchhammer, „De Mangano", Hafnia (Kopenhagen), 1820.
356) W. Gibbs, Amer. Journ. Sc. [2] **14**, 204, 1852.
357) Parkinson, Liebigs Ann. **86**, 62, 1852.
358) Boussingault, Ann. chim. phys. [5] **5**, 190, 1854.
359) C. D. Braun, Ztschr. f. analyt. Chem. **7**, 342, 1868.
360) Chatard, Chem. News **24**, 196, 1871.
361) Pichard, Compt. rend. **75**, 1821, 1872.
362) H. Vogel, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **8**, 1534, 1875.
363) Deshayes, Bull. soc. chim. [2] **29**, 541, 1878.
364) Kühling, Ztschr. f. angew. Chem. **16**, 1145, 1903.
365) C. Schneider, Dinglers polytech. Journ. **269**, 224, 1888.
366) G. A. Barbieri, Rend. Acc. Lincei [5] **16**, II, 72, 1907.
367) Braun, Ztschr. f. analyt. Chem. **6**, 73, 1867.
368) Christensen, Chemiker-Ztg. **20**, Rep. 154, 1896.
369) Becquerel, Ann. chim. phys. [2] **43**, 380, 1830.
370) Fischer, Kastners Archiv **16**, 219.
371) Luckow, Ztschr. f. analyt. Chem. **8**, 24, 1869; **19**, 1, 1880.
372) M. Berthelot, Compt. rend. **93**, 757, 1881.
373) A. Classen und v. Reiß, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **14**, 1626, 1881.
374) Rüdorff, Ztschr. f. angew. Chem. **3**, 197, 1890.
375) Riche, Compt. rend. **85**, 226, 1877; Bull. soc. chim. [2] **29**, 378, 1878.
376) Brand, Ztschr. f. analyt. Chem. **23**, 581, 1884.
377) A. Classen, Ztschr. f. Elektrochem. **1**, 290, 1894/95.
378) C. Engels, Ztschr. f. Elektrochem. **2**, 416, 1895/96; **3**, 306, 1896/97.
379) J. Köster, Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 553, 1904.
380) Schucht, Ztschr. f. analyt. Chem. **22**, 492, 1883.
381) A. Piccini, Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 12, 1899.
382) E. Frei, Inaug.-Diss., Gießen 1901.
383) K. Elbs, Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 260, 1900/1901.
384) K. Elbs, Ztschr. f. angew. Chem. **16**, 290, 1903.
385) Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik D.R.P. Nr. 163813, 1905; Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 853, 1905.
386) F. W. Skirrow, Ztschr. f. anorg. Chem. **33**, 25, 1902.
387) M. G. Levi und F. Ageno, Rend. Acc. Lincei **15**, II, 615, 1906; Gazz. Chim. Ital. **37**, I, 368, 1907.
388) A. Chilesotti, Aus einer noch unveröffentlichten Untersuchung, die im Laboratorium des Verfassers ausgeführt worden ist.
389) Kassner, Archiv. Pharm. **242**, 407, 1904.

389 a) Lothar Meyer und Binnecker, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 3058, 1887.
389 b) Vernon Harcourt, Report. Brit. Assoc. **1864**, 28.
389 c) Kessler, Pogg. Ann. **119**, 227, 1863.
389 d) Lenßen und Löwenthal, Journ. prakt. Chem. **76**, 484, 1859; **86**, 193, 1862.
389 e) Krutwig, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 794, 1888.
389 f) W. P. Jorissen und L. Th. Reicher, Ztschr. f. physik. Chem. **31**, 142, 1899.
390) G. Bertrand, Compt. rend. **122**, 1132, 1896; **124**, 1032, 1897.
391) G. Bertrand, Compt. rend. **124**, 1355, 1897.
392) Villiers, Compt. rend. **124**, 1349, 1897; Bull. soc. chim. [3] **17**, 675, 1897.
393) A. Trillat, Compt. rend. **137**, 922, 1903; **138**, 94, 274, 1904.
394) Livache, Compt. rend. **97**, 1311, 1883; **124**, 1520, 1897.
395) Max Weger, Ztschr. f. angew. Chem. **10**, 401, 1897.
396) H. C. Jones, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 1511, 1904.
397) W. Peters, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 4826, 1909; Ztschr. f. anorgan. Chem. **77**, 137, 1912.
398) R. B. Moore und J. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 593, 1908.
399) L. L. de Koninck, Bull. Ass. Belge Chim. **15**, 94, 1902.
400) Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 24, 1824.
401) Röder, Inaug.-Diss., Göttingen 1862.
402) Moissan und Venturi, Compt. rend. **130**, 1158, 1900.
403) E. Defacqz, Ann. chim. phys. [8] **1**, 337, 1904.
404) A. de Schulten, Compt. rend. **152**, 1261, 1911.
405) E. Petersen, Ztschr. physik. Chem. **4**, 384, 1889.
406) Gore, Proc. Roy. Soc. **21**, 140, 1873.
407) Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 197, 1824.
408) Marignac, Ann. chim. phys. [3] **60**, 288, 1860.
409) Stolba, Sitzungsber. d. Kgl. Böhm. Gesellsch. d. Wiss.; Chem. Centralbl. **1883**, 292.
410) Marignac, Ann. des Mines [5] **5**, 221, 1859.
411) Saunders, Amer. Chem. Journ. **14**, 127, 1892.
412) A. Scacchi, Memoria sullo incendio vesuviano del mese di maggio 1855. Napoli 1855, p. 181.
413) T. Monticelli und N. Covelli, Storia dei fenomeni del Vesuvio avvenuti negli anni 1821, 1822 e parte del 1823. Napoli 1842.
414) T. Monticelli und N. Covelli, Prodromo della mineralogia vesuviana. Napoli 1825.
415) A. Cossa in der Abhandl. von L. Palmieri, Rend. Acc. Scienze, Fis. e Matem. Napoli 1873.
416) A. Scacchi, Atti Acc. Scienze, Fis. e Matem. Napoli VI, No. 9, 1874.
417) Lacroix, Bull. Soc. Franç. de Min. **30**, 219, 1907.
418) Groth, Chem. Kristallographie I, 208.
419) H. Davy, Phil. Trans. **102**, 169, 1812.
420) Arfvedson, Schweiggers Journ. **24**, 213, 1824.
421) Proust, Gehlens Journ. **3**, 429, 1807.
422) J. Davy, Schweiggers Journ. **10**, 329.
423) H. Rose, Pogg. Ann. **27**, 574, 1832.
424) R. Weber, Pogg. Ann. **112**, 619, 1861.
425) Baxter und Hines, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1560, 1906; Ztschr. f. anorg. Chem. **51**, 202, 1906.
426) Wright und Menke, Journ. Chem. Soc. **37**, 28, 1880.
427) Schott, Proc. Roy. Soc. of Edinburgh **1887**, 410.
428) N. Castoro, Gazz. Chim. Ital. **28**, II, 317, 1898.
429) G. Bruni und A. Manuelli, Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 601, 1904.
430) L. Rügheimer und E. Rudolfi, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 3030, 1903.
431) L. Rügheimer und E. Rudolfi, Liebigs Ann. **339**, 297, 311, 1905.
432) S. Motylewski, Ztschr. f. anorg. Chem. **38**, 410, 1904.
433) B. D. Steele, D. Mc Intosh, E. H. Archibald, Ztschr. physik. Chem. **55**, 129, 1906; Phil. Trans. Roy. Soc. of London **205** A, 99.
434) Bourion, Compt. rend. **134**, 355, 1902.

435) A. Ditte, Ann. chim. phys. [5] **22**, 551, 1881; Compt. rend. **92**, 242, 1881.
436) Ebelmen, Ann. chim. phys. [3] **25**, 92, 1849.
437) M. Berthelot, Compt. rend. **86**, 628, 1878.
438) Kuhlmann, Einwirkung des Wasserdampfes auf Chlormetalle. Göttingen 1861; Jahresber. **1861**, S. 149.
439) Townsend, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **9**, 648, 1876.
440) K. Seubert und Schmidt, Liebigs Ann. **267**, 218, 1892.
441) C. Sandonnini und G. Scarpa, Rend. R. Acc. Lincei [5] **20**, II, 61, 1911.
441a) C. Sandonnini, Rend. R. Acc. Lincei [5] **21**, II, 529, 1912.
442) Péan de Sainte-Gilles, Compt. rend. **55**, 329, 1862.
443) Kuhlmann, Compt. rend. **55**, 246, 1862.
444) P. Breteau, Journ. Pharm. Chim. [6] **28**, 110, 1908.
444a) C. Sandonnini, Rend. R. Acc. Lincei [5] **21**, I, 208, 1912.
444b) C. Sandonnini, Rend. R. Acc. Lincei [5] **20**, II, 646, 1911.
444c) C. Sandonnini, Rend. R. Acc. Lincei [5] **20**, II, 496, 1911.
445) Zeller, Journ. f. prakt. Chem. **5**, 33, 1835.
446) Everitt, Phil. Mag. **6**, 193; Journ. f. prakt. Chem. **5**, 35, 1835.
447) Bayer, Journ. f. prakt. Chem. [2] **5**, 443, 1872.
448) Kolbe, Journ. f. prakt. Chem. [2] **5**, 445, 1872.
449) Kappers, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **5**, 582, 1872.
450) Pizzi, Ber. d. d. Deutsch. Chem. Ges. **10**, 889, 1877.
451) Gerlach, Ztschr. f. analyt. Chem. **28**, 290, 1889.
452) Long, Wied. Ann. **11**, 37, 1880.
453) W. Biltz, Ztschr. f. physik. Chem. **40**, 200, 1902.
454) H. M. Dawson und P. Williams, Ztschr. f. physik. Chem. **31**, 59, 1899; Journ. of Physic. Chem. **4**, 370, 1900.
455) H. C. Jones und Getman, Amer. Chem. Journ. **31**, 303, 1904.
456) H. C. Jones und H. P. Bassett, Amer. Chem. Journ. **33**, 534, 1905.
457) Blümcke, Wied. Ann. **23**, 161, 1884.
458) Marignac, Ann. chim. phys. [5] **8**, 410, 1876; Oeuvres compl. II, 619.
459) R. Salvadori, Gazz. Chim. Ital. **26**, I, 250, 1896.
460) G. Tammann, Mém. de l'Acad. St. Pétersbourg [7] **35**, 1887.
461) H. C. Jones und W. R. Veazey, Ztschr. f. physik. Chem. **61**, 698, 1908.
462) Walson, Compt. rend. **74**, 103, 1872.
463) M. Goldstein, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 239, 1890.
464) J. C. Graham, Ztschr. f. physik. Chem. **50**, 257, 1904.
465) J. C. Graham, Ztschr. f. physik. Chem. **59**, 691, 1907.
466) H. Ley, Ztschr. f. physik. Chem. **30**, 242, 1899.
467) H. C. Jones und A. P. West, Amer. Chem. Journ. **34**, 357, 1905.
468) A. P. West und H. C. Jones, Amer. Chem. Journ. **44**, 508, 1910.
468a) E. Rimbach und K. Weitzel, Ztschr. f. physik. Chem. **79**, 279, 1912.
469) Bein, Ztschr. f. physik. Chem. **27**, 42, 1898.
470) G. Quincke, Wied. Ann. **24**, 347, 1885.
471) H. Du Bois, Wied. Ann. **35**, 137, 1888.
472) H. Jahn, Sitzungsber. Berl. Akad. **1891**, 237; Wied. Ann. **43**, 280, 1891.
473) R. Wachsmuth, Wied. Ann. **44**, 377, 1891.
474) G. Hüfner, Ztschr. f. physik. Chem. **59**, 416, 1907.
475) F. L. Usher, Ztschr. f. physik. Chem. **62**, 622, 1908.
476) H. W. Fischer, Habilitationsschrift, Breslau 1906. Chem. Zentralbl. **1909**, I, 261.
477) M. Berthelot, Compt. rend. **109**, 546, 1889.
478) J. Spohr, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 199, 202, 1888.
479) J. H. Long, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 120, 1896.
480) L. Kahlenberg, D. J. Davis, R. E. Fowler, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 1, 1899.
481) C. Kullgren, Ztschr. f. physik. Chem. **41**, 407, 1902.
482) W. Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 145, 1888.
483) Millon, Compt. rend. **28**, 42, 1849.
484) A. Sobrero und F. Selmi, Ann. chim. phys. [3] **29**, 161, 1850.
485) A. G. Balard, Ann. chim. phys. [2] **57**, 225, 1834.

486) E. und B. Klimenko, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **27**, 189, 1895; Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **29**, 478, 1896.
487) Brearley, Chem. News **77**, 131, 1898.
488) Lescoeur, Ann. chim. phys. [7] **2**, 78, 1894; Bull. soc. chim. [3] **11**, 853, 1894.
489) H. Goldschmidt u. K. L. Syngross, Ztschr. f. anorg. Chem. **5**, 139, 1894.
490) P. Kusnezow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 741, 1898.
491) W. Müller-Erzbach, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **22**, 3181, 1889.
492) C. F. Rammelsberg, Kristallogr. u. physik. Chem. I, 261.
493) A. Étard, Ann. chim. phys. [7] **2**, 537, 1894.
494) T. W. Richards und Churchill, Ztschr. f. physik. Chem. **28**, 314, 1899.
495) T. W. Richards und F. Wrede, Ztschr. f. physik. Chem. **61**, 313, 1907.
496) H. Schröder, Dichtebestimmungen, Heidelberg 1873.
497) Farrer und Pickering, Chem. News **53**, 279, 1886.
498) Krecke, Journ. f. prakt. Chem. [2] **5**, 105, 1872.
499) Marignac, Ann. Min. [5] **12**, 5, 1857; Oeuvres compl. I, 365.
499a) V. C. Butureanu, Ann. scient. de l'Univ. de Jassy **7**, 179, 1912.
500) Brandes, Pogg. Ann. **22**, 263, 1831.
501) P. Kusnezow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 353, 1909; Ann. chim. phys. [8] **18**, 214, 1909.
502) W. Stortenbeker, Ztschr. f. physik. Chem. **16**, 250, 1895.
503) Sébatier, Bull. soc. chim. [3] **1**, 88, 1889; [3] **11**, 547, 1894.
504) Rüdorff, Pogg. Ann. **116**, 63, 1862.
505) Lescoeur, Ann. chim. phys. [6] **19**, 543, 1890.
506) Gorgeu, Compt. rend. **97**, 1303, 1883.
507) Gorgeu, Ann. chim. phys. [6] **4**, 515, 1885.
508) Gorgeu, Compt. rend. **94**, 1425, 1882.
509) Mailhe, Compt. rend. **133**, 126, 1901.
509a) A. Mailhe, Bull. soc. chim. [3] **27**, 167, 1902.
509b) G. André, Compt. rend. **106**, 855, 1888.
509c) A. Werner, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 4446, 1908.
510) Godeffroy, Arch. d. Pharm. [3] **12**, 47, 1878.
511) Mügge, Chem. Centralbl. **1893**, I, 794.
512) Hautz, Liebigs Ann. **66**, 280, 1848.
513) v. Hauer, Sitzber. Akad. Wien **13**, 453, 1854; Journ. f. prakt. Chem. **63**, 436, 1854.
514) Rammelsberg, Pogg. Ann. **94**, 507, 1855.
515) Clermont und Guyot, Compt. rend. **85**, 37, 1877.
516) Pickering, Journ. Chem. Soc. **35**, 672, 1879.
517) Chassevant, Ann. chim. phys. [6] **30**, 5, 1893.
518) B. Gossner, Ztschr. f. Kristallographie **38**, 501, 1903.
519) v. Bonsdorff, Pogg. Ann. **17**, 122, 1829.
520) J. Gewecke, Liebigs Ann. **366**, 217, 1909.
521) Topsoe und Christensen, Ann. chim. phys. [5] **1**, 25, 1874.
522) Weinland und Schlegelmilch, Ztschr. f. anorg. Chem. **30**, 139, 1902.
523) Rose, Pogg. Ann. **20**, 148, 1830.
523a) F. Ephraim, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **45**, 1322, 1912; Ztschr. f. physik. Chem. **71**, 513, 1913.
524) H. Franzen und O. v. Mayer, Ztschr. f. anorg. Chem. **60**, 247, 1909.
524a) A. Ferratini, Gazz. Chim. Ital. **42**, I, 138, 1912.
525) W. Feld, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **27**, 405, 1894.
526) Meyeringh, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **10**, 1946, 1877.
527) Fr. Reitzenstein, Ztschr. f. anorg. Chem. **18**, 253, 1898.
528) L. Pincussohn, Ztschr. f. anorg. Chem. **14**, 388, 1897.
529) U. Schiff, Liebigs Ann. **131**, 112, 1864.
530) Borsbach, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **23**, 431, 1890.
531) Leeds, Journ. Amer. Chem. Soc. **3**, 112, 1882.
532) G. A. Barbieri und F. Calzolari, Rend. Acc. Lincei Roma [5] **19**, II, 584, 1910.
533) A. Rosenheim und V. J. Meyer, Ztschr. f. anorg. Chem. **49**, 13, 1906.

534) Franklin und Kraus, Amer. Chem. Journ. **20**, 828, 1898.
535) M. Centnerszwer, Ztschr. f. physik. Chem. **39**, 217, 1902.
536) B. A. Isbekow und W. A. Plotnikow, Ztschr. f. anorg. Chem. **71**, 328, 1911.
537) A. G. Balard, Journ. f. prakt. Chem. **4**, 178, 1835.
538) P. Kusnezow, Journ. Russ. physik.-chem. Ges. **29**, 330, 1887; Ztschr. f. anorg. Chem. **18**, 387, 1898.
539) Lescoeur, Ann. chim. phys. [7] **2**, 103, 1894.
540) F. Ephraim und S. Model, Ztschr. f. anorg. Chem. **67**, 376, 1910.
541) Nicklès, Ann. chim. phys. [4] **5**, 161, 1865.
542) Nicklès, Compt. rend. **65**, 107, 1867.
543) H. Grossmann, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 564, 1254, 1904.
544) R. J. Meyer und H. Best, Ztschr. f. anorg. Chem. **22**, 169, 1889.
545) Moitessier, Compt. rend. **124**, 1529, 1897.
546) P. Walden, Ztschr. f. anorg. Chem. **29**, 371, 1902.
547) P. Kusnezow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **32**, 290, 1900.
548) D. Dobrosserdow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **32**, 742, 1900.
549) Ittner, Beiträge zur Geschichte der Blausäure, Freiburg und Konstanz 1809.
550) Proust, Annales de chimie **60**, 185, 225, 1806; Gehlens Journ. d. Phys. Chem. **3**, 549, 1807.
551) Wittstein, Repert. f. Pharm. **63**, 314.
552) C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **42**, 117, 1837.
553) Eaton und Fittig, Liebigs Ann. **145**, 157, 1868.
554) A. G. Balard, Compt. rend. **19**, 909, 1844.
555) Hailden und Fresenius, Liebigs Ann. **43**, 132, 1842.
556) Descamps, Ann. chim. phys. [5] **24**, 178, 1881.
557) Christensen, Journ. f. prakt. Chem. [2] **31**, 163, 1885.
558) P. Straus, Ztschr. f. anorg. Chem. **9**, 6, 1895.
559) Beilstein und Jawein, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **12**, 1528, 1879.
560) J. A. Müller, Bull. soc. chim. [3] **29**, 27, 1903.
561) Messner, Inaug.-Diss., Würzburg 1895.
562) Stone und Ingén, Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 542, 1897.
563) Wyrouboff, Ann. chim. phys. [5] **8**, 474, 1876.
564) Miller und Mathews, Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 547, 1897.
565) Miller, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 1100, 1896.
566) Porret, Trans. of Roy. Soc. **1814**, 527; Annals of Philosophy **13**, 356, 1819.
567) Grotthus, Schweiggers Journ. **20**, 225; **32**, 272.
568) Meitzendorff, Pogg. Ann. **56**, 63, 1842.
569) N. Kurnakow und P. v. Weimarn, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 518, 1902.
570) P. v. Weimarn, Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **2**, 76, 1907.
571) P. v. Weimarn, Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **9**, 25, 1911.
572) P. Walden, Ztschr. f. anorg. Chem. **29**, 373, 1900.
573) H. S. Wells, Amer. Chem. Journ. **28**, 245, 1902.
574) Nordström, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **4**, 989, 1871.
575) Cleve, Bull. soc. chim. [3] **23**, 71, 1875.
576) H. Grossmann und F. Hünseler, Ztschr. f. anorg. Chem. **46**, 361, 1905.
577) H. Grossmann und Schück, Ztschr. f. anorg. Chem. **50**, 21, 1906.
577a) G. A. Barbieri und F. Calzolari, Rend. R. Acc. Lincei **20**, I, 119, 1911.
578) A. de Schulten, Compt. rend. **105**, 1265, 1887.
579) Weinschenk, Ztschr. f. Kristallogr. **17**, 486, 1890.
580) H. E. Patten, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 186, 1903.
581) W. Herz, Ztschr. f. anorg. Chem. **21**, 242, 1899; **22**, 279, 1899.
582) G. Bodländer, Ztschr. f. physik. Chem. **27**, 65, 1898.
583) O. Sackur und E. Fritzmann, Ztschr. f. Elektrochem. **15**, 842, 1909.
584) A. Gorgeu, Bull. soc. chim. [3] **1**, 605, 1889.
585) C. Engler und Weißberg, Kritische Studien über Autoxydation 1904, S. 111.
586) Muck, Ztschr. f. Chem. **13**, 6, 1870.
587) Langlois, Ann. chim. phys. [3] **34**, 257, 1852.
588) Tissier, Compt. rend. **39**, 192, 1854.

589) Senderens, Bull. soc. chim. [3] **6**, 800, 1891.
590) C. Millberg, Chem.-Ztg. **30**, 511, 1906.
591) Euler und Bolin, Ztschr. f. physik. Chem. **69**, 187, 1909.
592) Olof Tamm, Ztschr. f. physik. Chem. **74**, 496, 1910.
593) Blomstrand, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **8**, 130, 1875.
594) Sjögren, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **12**, 1723, 1879.
595) Arfvedson, Pogg. Ann. **1**, 50, 1824.
596) J. Liebig, Ann. d. Chem. **95**, 116, 1855.
597) Kessler, Ztschr. f. analyt. Chem. **11**, 270, 1872.
598) Geuther, Jenaer Ztschr. **2**, 127, 1865.
599) Pickering, Chem. News **43**, 189, 204, 213, 225, 1881; Journ. Chem. Soc. **37**, 128, 1890.
600) Christensen, Journ. f. prakt. Chem. [2] **28**, 1, 1883.
601) Forchhammer, Thomsons Ann. of Phil. **16**, 130, 1820; **17**, 50, 1821.
602) Turner, Pogg. Ann. **14**, 211, 1828.
603) Fuchs, Schweiggers Journ. **60**, 345, 1830.
604) Rawack, Pogg. Ann. **107**, 605, 1859.
605) Wright und Luff, Journ. Chem. Soc. **33**, 522, 1878.
606) Stammer, Pogg. Ann. **82**, 135, 1851.
607) Berthier, Ann. chim. phys. [2] **20**, 187, 1822.
608) Mactear, Chem. Ind. **9**, 77, 1886.
609) Liebig und Wöhler, Pogg. Ann. **21**, 584, 1831.
610) Knab, Chem. Ind. **1**, 221, 1878.
611) Ebelmen, Compt. rend. **33**, 521, 1851.
612) H. Sainte Claire-Deville, Compt. rend. **53**, 199, 1861.
613) C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **124**, 513, 1865.
614) Playfair und Joule, Journ. Chem. Soc. **3**, 57, 1846.
615) Regnault, Ann. chim. phys. [3] **1**, 129, 1841; Pogg. Ann. **53**, 60, 243, 1841,
616) Max Meyer und Béla Havas, Sprechsaal **44**, 180, 1909.
617) A. Tissier, Compt. rend. **43**, 1187, 1856.
618) H. A. Greenwood, Journ. Chem. Soc. **93**, 1483, 1908.
619) A. Wagner, Dinglers Polytech. Journ. **195**, 532, 1870.
620) Priwoznik, Liebigs Ann. **171**, 115, 1874.
621) Sabatier und Senderens, Compt. rend. **114**, 1429, 1892; **115**, 236, 1892; **120**, 618, 1895; Ann. chim. phys. [7] **7**, 348, 1896.
622) A. Michael und A. Murphy jr., Amer. Chem. Journ. **44**, 365, 1910.
623) Rauter, Liebigs Ann. **270**, 236, 1892.
624) Burgess und Holt, Chem. News **88**, 269, 1903.
625) Donath, Dinglers Polytech. Journ. **229**, 542, 1878.
626) H. Bassett jr. und H. S. Taylor, Journ. Chem. Soc. **99**, 1402, 1911; Ztschr. f. anorg. Chem. **73**, 75, 1911.
627) Hausmann, Gött. Nachr. **1855**.
628) Fellenberg, Pogg. Ann. **50**, 76, 1840.
629) H. Rose und v. Oesten, Pogg. Ann. **110**, 120, 1860.
630) Döbereiner, Schweiggers Journ. **14**, 208, 1815.
631) Berthier, Ann. chim. phys. [2] **39**, 252, 1828.
632) J. Milbauer, Ztschr. f. anorg. Chem. **42**, 439, 1904.
632a) Preis, Zprávy kr. české spolecnosti nauk **1871**, 77.
633) Schneider, Pogg. Ann. **151**, 449, 1874.
634) Mourlot, Ann. chim. phys. [7] **17**, 548, 1899.
635) Sénarmont, Ann. chim. phys. [3] **30**, 140, 1850.
636) Baubigny, Compt. rend. **104**, 1372, 1887.
637) G. Bruni und Padoa, Rend. Acc. Lincei [5] **14**, II, 525, 1906.
638) Terreil, Compt. rend. **45**, 652, 1857.
639) L. Joulin, Ann. chim. phys. [4] **30**, 275, 1873.
640) Fresenius, Journ. f. prakt. Chem. **82**, 265, 1861.
641) A. Classen, Ztschr. f. analyt. Chem. **8**, 370, 1869.
642) Spiller, Quart. Journ. Chem. Soc. **10**, 110, 1858.
643) How, Chem. News **19**, 137, 1869.

644) U. Antony und P. Donnini, Gazz. Chim. Ital. **23**, I, 560, 1893.
645) P. de Clermont und H. Guyot, Compt. rend. **84**, 653, 1877.
646) P. de Clermont und H. Guyot, Compt. rend. **85**, 37, 73, 404, 1877.
647) P. de Clermont und H. Guyot, Ann. chim. phys. [5] **12**, 111, 1877.
648) P. de Clermont und H. Guyot, Compt. rend. **88**, 972, 1879.
649) P. de Clermont und H. Guyot, Bull. soc. chim. [3] **5**, 449, 480, 1891.
650) Muck, Ztschr. f. Chemie **12**, 580, 629, 1869.
651) Villiers, Compt. rend. **120**, 322, 1895; Bull. soc. chim. [3] **13**, 321, 1895.
652) A. Classen, Ztschr. f. analyt. Chem. **16**, 319, 1877.
653) Meineke, Ztschr. f. angew. Chem. **1**, 3, 1888.
654) Murmann, Monatshefte d. Chem. **19**, 404, 1898.
655) J. T. Norton jr., Ztschr. f. anorg. Chem. **28**, 225, 1891.
656) E. Jordis und E. Schweizer, Ztschr. f. angew. Chem. **23**, 577, 1910.
657) Olsen und Rapalje, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1615, 1895.
658) Sidot, Compt. rend. **66**, 1257, 1868.
659) Damour, Bull. Soc. Miner. **3**, 156, 1880.
660) A. de Cloizeaux, Bull. Soc. Miner. **4**, 40, 1881.
661) A. Sella, Gött. Nachr. **1891**, 311.
662) Le Chatelier und Ziegler, Bull. soc. chim. [3] **27**, 1140, 1902.
663) Hondard, Compt. rend. **143**, 1230, 1906.
664) Grieshammer, Sprechsaal **43**, 153, 165, 1910.
665) W. Biltz, Ztschr. f. physik. Chem. **58**, 288, 1907.
666) O. Weigel, Ztschr. f. physik. Chem. **58**, 293, 1907.
667) L. Bruner und J. Zawadzki, Ztschr. f. anorg. Chem. **65**, 136, 1909; **67**, 454, 1910.
668) W. Oechsner de Coninck, Bull. Acad. Belg. **1905**, 359.
669) H. Rose, Pogg. Ann. **42**, 540, 1837; Liebigs Ann. **27**, 190, 1838.
670) P. W. Hoffmann, Dinglers Polytech. Journ. **181**, 364, 1866.
671) O. Binder, Ztschr. f. analyt. Chem. **47**, 144, 1908.
672) Tissier, Compt. rend. **45**, 411, 1857.
673) C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **56**, 305, 1842.
674) Guéront, Compt. rend. **75**, 1276, 1872.
675) Muck, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **4**, 449, 1877.
676) Claassen, Amer. Chem. Journ. **8**, 436, 1886.
677) Anthon, Journ. f. prakt. Chem. **10**, 353, 1837.
678) Schürmann, Lieb. Ann. **249**, 326, 1888.
679) Berthier, Ann. chim. phys. [2] **22**, 274, 1823.
680) Schneider, Journ. f. prakt. Chem. [2] **9**, 209; **10**, 55, 1874.
681) Fabre, Ann. chim. phys. [6] **10**, 505, 1887.
682) Fonzes-Diacon, Compt. rend. **130**, 1025, 1900; Bull. soc. chim. [3] **23**, 503, 1900.
683) Wächter, Journ. f. prakt. Chem. **30**, 321, 1843.
684) Meusser, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 1414, 1902.
685) Serullas, Ann. chim. phys. [2] **46**, 305, 1831.
686) R. Salvadori, Gazz. Chim. Ital. **42**, I, 458, 1912.
687) C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **44**, 558, 1838.
688) A. Ditte, Ann. chim. phys. [6] **21**, 157, 1890.
689) Blomstrand, Ztschr. f. anorg. Chem. **1**, 38, 1892.
690) Curtius, Journ. f. prakt. Chem. [2] **24**, 239, 1881.
691) Curtius u. Henkel, Journ. f. prakt. Chem. [2] **37**, 148, 1888.
692) Vortmann u. Padberg, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **22**, 2641, 1889.
693) Fock u. Klüss, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **23**, 534, 1890.
694) Jochum, Inaug.-Diss. Berlin 1885; Chem. Centralbl. **1885**, 642.
695) Berthier, Ann. chim. phys. [2] **7**, 78, 1818.
696) Muspratt, Lieb. Ann. **50**, 280, 1844.
697) Böttinger, Lieb. Ann. **51**, 405, 1844.
698) C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **67**, 245, 1846.
699) Wächter, Journ. f. prakt. Chem. [1] **30**, 326, 1843.

700) A. Gorgeu, Compt. rend. **96**, 341, 1883; Bull. soc. chim. [2] **40**, 298, 1883.
701) Röhrig, Journ. f. prakt. Chem. [2] **37**, 217, 1888.
702) Denigès, Bull. soc. chim. [3] **7**, 569, 1892.
703) K. Seubert u. Elten, Ztschr. f. anorg. Chem. **4**, 81, 1893.
704) J. Meyer, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 3606, 1901.
705) A. Gorgeu, Compt. rend. **96**, 376, 1883.
706) Berglund, Svafvelsyrlighetens Doppelsalter. Lund 1873, S. 8; Bull. soc. chim. [2] **21**, 213, 1874.
707) Welter u. Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **10**, 312, 1819.
708) Delffs, Ztschr. f. Chemie **1860**, 81.
709) Spring u. Bourgeois, Bull. Ac. R. Belgique [2] **45**, 151.
710) J. Meyer, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 3429, 1902.
711) U. Antony, Gazz. Chim. Ital. **32**, I, 514, 1902.
712) L. Marino, Gazz. Chim. Ital. **38**, I, 249, 1908; Ztschr. f. anorg. Chem. **56**, 233, 1907.
713) R. Luther u. Schilow, Ztschr. f. phys. Chem. **46**, 779, 1903.
714) Schilow, Ztschr. f. physik. Chem. **42**, 644, 1903.
715) H. C. H. Carpenter, Journ. Chem. Soc. **81**, 1, 1902.
716) Kraut, Lieb. Ann. **118**, 98, 1861.
717) Marignac, Oeuvres complètes I, 375.
718) Klüss, Lieb. Ann. **246**, 300, 1888.
719) A. Fock, Ztschr. f. Krystallogr. **14**, 359, 1888.
720) H. Schröder, Dichtigkeitsbestimmungen, 1873.
721) Thorpe u. Watts, Journ. Chem. Soc. **37**, 113, 1880.
722) Pape, Journ. f. prakt. Chem. **91**, 304, 1864.
723) Eidmann, Inaug.-Diss. Gießen 1899.
724) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Ztschr. f. physik. Chem. **18**, 538, 1895.
725) G. C. Schmidt, Ann. d. Physik [4] **9**, 703, 1902.
726) K. Friedrich, Metallurgie **7**, 323, 1910; Centralbl. f. Miner. u. Geol. **1912**, 174, 207.
727) Violi, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **10**, 293, 1877.
728) Hodgkinson u. Trenck, Chem. News **66**, 223, 1892.
729) G. J. Mulder, Scheikundige Verhandelingen, 3. Deel 135, 1864.
730) v. Hauer, Journ. f. prakt. Chem. **103**, 114, 1868.
731) Rüdorff, Pogg. Ann. **145**, 615, 1872.
732) Étard, Compt. rend. **106**, 208, 1888.
733) Linebarger, Amer. Chem. Journ. **15**, 225, 1893.
734) Cottrell, Journ. of Physic. Chem. **4**, 651, 1900.
735) Richards u. Frapic, Amer. Chem. Journ. **27**, 77, 1901.
736) W. Schieber, Monatshefte f. Chem. **9**, 280, 1898.
737) W. P. Jorissen, Ztschr. f. physik. Chem. **74**, 311, 1910.
738) Lescoeur, Ann. chim. phys. [7] **4**, 213, 1895.
738a) H. Bolte, Ztschr. f. physik. Chem. **80**, 338, 1912; Inaug.-Diss. Halle 1912.
739) Graham, Phil. Mag. [3] **6**, 420, 1835; Journ. f. prakt. Chem. **5**, 105, 1835.
740) Wyrouboff, Bull. Soc. Min. **12**, 366, 1889.
741) Schröckinger, Mineral. Mitteilungen **1877**, 115.
742) C. E. Linebarger, Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 507, 1894.
743) Gerlach, Chem. Ind. **9**, 241, 1886.
744) E. Classen, Pharm. Rundschau **5**, 35, 1887.
745) Meyer, Ztschr. f. Krystallogr. **35**, 207, 1901.
746) J. L. Andreae, Ztschr. f. physik. Chem. **76**, 491, 1911.
747) H. Kopp, Lieb. Ann., Suppl.-Band **3**, 290, 1864/65.
748) W. Müller-Erzbach, Wied. Ann. **26**, 409, 1885.
749) R. Hollmann, Ztschr. f. physik. Chem. **37**, 204, 1901.
750) A. Carnot, Compt. rend. **88**, 1258, 1879.
751) R. Hollmann, Ztschr. f. physik. Chem. **40**, 570, 1902.
752) R. Dietz, R. Funk, J. v. Wrochem u. F. Mylius, Wiss. Abhandl. d. Phys.-techn. Reichsanstalt **3**, 428, 1900.
753) Gerlach, Ztschr. f. analyt. Chem. **28**, 466, 1889.

754) J. Traube, Ztschr. f. anorg. Chem. **8**, 34, 1895.
755) Ch. M. Pasea, Trans. R. Soc. of Canada [III] **6**, 27, 1902; Ztschr. f. physik. Chem. **42**, 509, 1903.
756) O. Schönrock, Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 781, 1893.
757) W. H. Whatmough, Ztschr. f. physik. Chem. **39**, 152, 1901.
758) Marignac, Ann. chim. phys. [5] **2**, 546, 1874.
759) L. Kahlenberg, Journ. of Physic. Chem. **5**, 354, 1901.
760) Gerlach, Ztschr. f. analyt. Chem. **26**, 413, 1887.
761) G. Tammann, Wied. Ann. **24**, 530, 1885.
762) S. Pagliani, Atti della R. Acc. delle Scienze Torino **16**, 1881; Wied. Ann. Beibl. **6**, 16, 1882.
763) Klein, Wied. Ann. **27**, 151, 1886.
764) P. Plessner, Wied. Ann. **39**, 336, 1890.
765) H. Mosler, Inaug.-Diss. Leipzig 1901; Ztschr. f. physik. Chem. **57**, 633, 1904.
766) W. Haehnel, Ztschr. f. Elektrochem. **15**, 834, 1909.
767) F. Braun, Wied. Ann. **42**, 450, 1891.
768) A. Coehn, Ztschr. f. physik. Chem. **25**, 655, 1898.
769) Fink, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 2106, 1887.
770) F. A. H. Schreinemakers u. J. J. B. Deuss, Chemisch Weekblad **6**, 136, 1909; Ztschr. f. physik. Chem. **79**, 554, 1912.
771) E. Cuno, Ber. d. Deutsch. phys. Ges. **5**, 735, 1907.
772) G. Bodländer, Ztschr. f. physik. Chem. **7**, 308, 1891.
773) W. Herz u. M. Knoch, Ztschr. f. anorg. Chem. **46**, 193, 1905.
774) Klatzo, Journ. f. prakt. Chem. **106**, 240, 1869.
775) J. W. Retgers, Ztschr. f. physik. Chem. **20**, 508, 1896.
776) C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **91**, 351, 1854.
777) R. Ballò, Magyar chemiai Folyóirat **13**, 1907; Ztschr. f. Kristallographie **47**, 298, 1910; Chem. Zentralbl. **1910**, I, 1168.
778) Molnar, Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. **24**, 301, 1866.
779) W. Stortenbeker, Ztschr. f. physik. Chem. **17**, 648, 1895.
780) R. Sahmen, Ztschr. f. physik. Chem. **54**, 111, 1905.
781) J. W. Retgers, Ztschr. f. physik. Chem. **16**, 580, 1895.
782) Schäuffele, Journ. f. prakt. Chem. **55**, 371, 1852.
783) Weltzien, Lieb. Ann. **91**, 297, 1854.
784) W. Stortenbeker, Ztschr. f. physik. Chem. **34**, 111, 1900.
785) R. Hollmann, Ztschr. f. physik. Chem. **42**, 599, 1903.
786) R. Hollmann, Ztschr. f. physik. Chem. **54**, 98, 1905.
787) Alex. Scott, Journ. Chem. Soc. **71**, 564, 1897.
788) C. Schultz, Inaug.-Diss. Berlin 1868; Pogg. Ann. **133**, 137, 1868.
789) F. R. Mallet, Journ. Chem. Soc. **81**, 1546, 1902; Proc. Chem. Soc. **18**, 198.
790) Vohl, Lieb. Ann. **94**, 57, 1855.
791) Geiger, Mag. Pharm. **11**, 27, 1825.
792) Arrot, Mag. Pharm. **24**, 502; Bezelius' Jahresber. **1846**, 261.
793) Marignac, Ann. d. Mines [5] **9**, 21, 1856; Oeuvres compl. I, 449.
794) Pierre, Ann. chim. phys. [3] **16**, 239, 1839.
795) de Sénarmont, Ann. chim. phys. [3] **33**, 391, 1851.
796) R. Krickmeyer, Ztschr. f. physik. Chem. **21**, 67, 1896.
797) F. R. Mallet, Journ. Chem. Soc. **77**, 221, 1900.
798) F. A. H. Schreinemakers, Chemisch Weekblad **6**, 131, 1909.
799) Vogel, Journ. f. prakt. Chem. **1**, 195, 1834.
800) Murmann u. Rotter, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **34**, 148, 1859.
801) James Lockes, Amer. Chem. Journ. **27**, 455, 1902.
802) Lepierre, Compt. rend. **120**, 924, 1895; Bull. soc. chim. [3] **13**, 594, 1895.
803) G. Wyrouboff, Bull. Soc. Franç. Min. **14**, 233, 1891.
804) F. L. Perrot, Arch. soc. phys. et nat. Genève **25**, 675, 1891; **29**, 28, 121, 1893.
805) A. E. Tutton, Journ. Chem. Soc. **63**, 337, 1893; Ztschr. f. Kristallogr. **21**, 491, 1893; **27**, 113, 1896.
806) Apjohn, Phil. Mag. **12**, 103, 1838.

807) Kane, Pogg. Ann. **44**, 471, 1838.
808) Schweizer u. Kenngott, Übers. d. mineralog. Forschung im Jahre 1859, S. 12; Jahresber. **1860**, S. 789.
809) Stromeyer, Pogg. Ann. **31**, 137, 1834.
810) J. L. Smith, Sill. Amer. Journ. of Sc. [2] **18**, 379, 1854.
811) Gall, Sill. Amer. Journ. of Sc. [2] **15**, 434, 1853.
812) H. Ludwig, Arch. Pharm. [2] **143**, 97, 1870.
813) Étard, Compt. rend. **86**, 1400, 1878; Bull. soc. chim. [2] **31**, 200, 1879.
814) Ebelmen, Ann. chim. phys. [3] **22**, 213, 1848.
815) Étard, Compt. rend. **87**, 603, 1878.
816) A. Gorgeu, Compt. rend. **95**, 82, 1882.
816a) A. Recoura, Compt. rend. **132**, 1415, 1901.
817) Curtius u. Schrade, Journ. f. prakt. Chem. [2] **50**, 329, 1894.
818) H. Schjerning, Journ. f. prakt. Chem. [2] **47**, 80, 1893.
819) G. A. Barbieri u. F. Calzolari, Ztschr. f. anorg. Chem. **71**, 347, 1911.
820) L. F. Nilson, Nova Acta Regiae Soc. Scientiarum Upsala 1875; Jahresber. **1874**, S. 208; **1875**, S. 163; Bull. soc. chim. [2] **23**, 356, 1875.
821) Muspratt, Lieb. Ann. **70**, 274, 1869.
822) Butzoreano, Ann. chim. phys. [6] **18**, 316, 1889.
823) Topsoe, Selens Salte, Seite 19. Kopenhagen 1870.
824) Topsoe u. Christensen, Pogg. Ann. Ergz.-Band **6**, 550, 1874.
825) Pettersson, Ztschr. f. analyt. Chem. **12**, 287, 1873.
826) Laugier, Compt. rend. **104**, 1508, 1887; Bull. soc. chim. [2] **47**, 915, 1877.
827) Mitscherlich, Pogg. Ann. **11**, 330, 1827.
828) v. Gerichten, Lieb. Ann. **168**, 225, 1873.
829) Berzelius, Pogg. Ann. **28**, 392, 1833; **32**, 1, 677, 1834.
830) Ebelmen, Ann. chim. phys. [3] **33**, 44, 1851.
831) J. Schulze, Ztschr. f. anorg. Chem. **10**, 154, 1895.
832) Max Gröger, Ztschr. f. anorg. Chem. **44**, 452, 1905.
833) Warington, Phil. Mag. **21**, 380, 1842.
834) Freese, Pogg. Ann. **140**, 253, 1853.
835) Fairrie, Quart. Journ. Chem. Soc. London **4**, 300, 1851.
836) Reinsch, Pogg. Ann. **55**, 97, 1842.
837) Breinl u. Klaudy, Mitteil. techn. Gewerbe-Mus. in Wien **1887**, 55.
838) Hensgen, Rec. trav. chim. Pays-Bas **4**, 212, 1885.
839) S. H. C. Briggs, Ztschr. f. anorg. Chem. **56**, 257, 1908.
840) H. Schultze, Lieb. Ann. **126**, 79, 1863.
841) Struve, Bull. Acad. St.-Pétersbourg **12**, 142, 1854; Jahresber. **1854**, 348.
842) Coloriano, Bull. soc. chim. [2] **50**, 451, 1888.
843) Eduard Markwald, Inaug.-Diss., Basel 1895, S. 63. Berlin, C. Vogts Buchdruckerei.
844) Günther u. Forsberg, Lieb. Ann. **120**, 273, 1861.
845) Zettnon, Pogg. Ann. **130**, 249, 1867.
846) Groth u. Arzruni, Pogg. Ann. **149**, 236, 1873.
847) Anthon, Journ. f. prakt. Chem. **9**, 339, 1836.
848) Riotte u. Hübner, Berg- u. Hüttenmänn. Zeitg. **24**, 370, 1865.
849) Lotz, Lieb. Ann. **91**, 64, 1854.
850) Gonzalez, Journ. f. prakt. Chem. [2] **36**, 48, 1887.
851) Lefort, Ann. chim. phys. [5] **17**, 480, 1879.
852) Scheibler, Journ. f. prakt. Chem. **83**, 316, 1861.
853) Wyrouboff, Bull. Soc. Franç. Min. **15**, 82, 1892.
854) Hallopeau, Compt. rend. **127**, 621, 1898; Bull. soc. chim. [3] **19**, 955, 1898.
855) v. Knorre, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **19**, 826, 1886.
856) Curtius u. Rissom, Journ. f. prakt. Chem. [2] **58**, 293, 1898.
857) Berglund, Bull. soc. chim. [2] **29**, 425, 1878.
858) Berglund, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **9**, 252, 1876.
859) Lang, Pogg. Ann. **118**, 290, 1863.
860) Karsten, Arch. f. Chem. u. Min. **26**, 165, 1835.
860a) Scagliarini, Rend. Acc. Lincei [5] **21**, II, 88, 1912.

861) Guyard, Bull. soc. chim. [2] **22**, 60, 1874.
862) Ordway, Sill. Amer. Journ. Sc. [2] **27**, 16, 1859.
863) Funk, Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 403, 1899; Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **32**, 100, 1899.
864) Schultz-Sellack, Ztschr. f. Chem. **1870**, 646.
865) J. L. R. Morgan u. P. T. Owen, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1439, 1907; Ztschr. f. anorg. Chem. **56**, 168, 1907.
866) A. Ditte, Compt. rend. **89**, 641, 1879; Ann. chim. phys. [5] **18**, 320, 1879.
867) A. Guntz u. F. Martin, Bull. soc. chim. [4] **5**, 1004, 1909.
868) Gatehouse, Chem. News **35**, 118, 1877.
869) A. Guntz u. F. Martin, Bull. soc. chim. [4] **7**, 313, 1910.
870) H. Lescoeur, Ann. chim. phys. [7] **7**, 416, 1895.
871) Oudemans jr., Ztschr. f. analyt. Chem. **7**, 419, 1868.
872) G. Urbain u. H. Lacombe, Compt. rend. **137**, 568, 1903.
873) M. Holzmann, Journ. f. prakt. Chem. **75**, 352, 1858.
874) A. Damour u. Sainte Claire Deville, Institut **1858**, 111; Jahresber. **1858**, S. 135.
875) R. Bunsen, Lieb. Ann. **105**, 40, 1858; Journ. f. prakt. Chem. **73**, 200, 1858.
876) Th. Lange, Journ. f. prakt. Chem. **82**, 129, 1861.
877) H. Ziesche, Journ. f. prakt. Chem. **107**, 65, 1869.
878) G. Jantsch, Ztschr. f. anorg. Chem. **76**, 303, 1912.
879) R. J. Meyer u. R. Jacoby, Ztschr. f. anorg. Chem. **27**, 376, 1901.
879a) A. Mailhe, Compt. rend. **134**, 233, 1902.
880) A. Mailhe, Ann. chim. phys. [7] **27**, 373, 1902.
881) Nylander, Journ. f. prakt. Chem. **79**, 379, 1860.
882) J. F. Martenson, Russ. Ztschr. f. Pharm. **8**, 20; Arch. f. Pharm. **188**, 198; Jahresber. **1869**, S. 539.
883) Traube, Ztschr. f. Krystallogr. **24**, 188, 1895.
884) Ch. Wurtz, Ann. chim. phys. [3] **16**, 195, 1846.
885) C. F. Rammelsberg, Sitzungsber. d. Akad. Berlin **1872**, 436; Journ. Chem. Soc. [2] **11**, 1, 1873.
886) H. Rose, Pogg. Ann. **12**, 87, 1827.
887) H. Rose, Pogg. Ann. **9**, 33, 224, 1826.
888) C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **131**, 376, 1867.
888a) Vanino, Pharm. Centralbl. **40**, 637, 1899.
889) C. Bansa, Ztschr. f. anorg. Chem. **6**, 149, 1894.
890) Debray, Compt. rend. **52**, 44, 1861.
891) Struve, Bull. Acad. Sainte-Pétersbourg **1**, 239, 1860; Journ. f. prakt. Chem. **79**, 345, 1860.
892) Heintz, Pogg. Ann. **74**, 449, 1849.
893) Debray, Ann. chim. phys. [3] **61**, 434, 1861.
894) B. W. Gerland, Journ. f. prakt. Chem. [2] **4**, 97, 1871.
895) E. Erlenmeyer u. O. Heinrich, Lieb. Ann. **190**, 208, 1877.
896) Barillé, Compt. rend. **137**, 566, 1903.
897) Fried. Grossmann, Inaug.-Diss., Leipzig 1904.
898) Debray, Compt. rend. **59**, 40, 1864.
899) G. J. Brush u. E. S. Dana, Ztschr. f. Krystallogr. **2**, 548, 1878.
900) H. Sainte Claire-Deville u. H. Caron, Ann. chim. phys. [3] **67**, 459, 1863.
901) Weibull, Ztschr. f. Krystallogr. **32**, 612, 1900.
902) A. Ditte, Compt. rend. **96**, 847, 1883; Ann. chim. phys. [6] **8**, 525, 1886.
903) Bödeker, Lieb. Ann. **69**, 205, 1849.
904) C. Haushofer, Lieb. Ann. **190**, 201, 1877.
905) G. J. Brush u. E. S. Dana, Sill. Amer. Journ. Sc. [3] **39**, 201, 1890.
906) Ouvrard, Compt. rend. **106**, 1729, 1886; Ann. chim. phys. [6] **16**, 314, 1889.
907) Grandeau, Ann. chim. phys. [6] **8**, 221, 1886.
908) Otto, Schweiggers Journ. f. Chem. **66**, 288, 1832.
909) Henry, Phil. Mag. [4] **16**, 197, 1858.
910) W. Gibbs, Sill. Amer. Journ. Sc. [2] **44**, 216, 1867.
911) W. Gibbs, Ztschr. f. analyt. Chem. **7**, 101, 1868.
912) W. Gibbs, Chem. News **28**, 51, 1873.

913) Renard, Bull. soc. chim. [2] **11**, 473, 1869.
914) Gooch u. Austin, Ztschr. f. anorg. Chem. **18**, 339, 1898.
915) W. Böttger, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **33**, 1019, 1900.
916) Barbier, Compt. rend. **135**, 1109, 1902.
917) M. Austin, Ztschr. f. anorg. Chem. **32**, 367, 1902.
918) G. Viard, Compt. rend. **129**, 412, 1899; Bull. soc. chim. [3] **21**, 807, 1899.
919) Joly, Compt. rend. **97**, 1480; **98**, 1274, 1884.
920) Joly u. Sorel, Compt. rend. **118**, 238, 1894.
921) G. Viard, Compt. rend. **127**, 178, 1898; Bull. soc. chim. [3] **19**, 749, 1898.
922) De Schulten, Bull. Soc. Franç. Min. **27**, 123, 1904.
923) Lewis, Sill. Amer. Journ. of Sc. [3] **14**, 281.
924) H. Rose, Pogg. Ann. **76**, 18, 1849.
925) Schwarzenberger, Lieb. Ann. **65**, 150, 1848.
926) Talbot, Sill. Amer. Journ. of Sc. [2] **50**, 244, 1870.
927) Vortmann, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 1104, 1888.
928) Pahl, Oefvers. K. Sv. Vet. Ak. Förh. **29**, 45, 1873; Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **6**, 1465, 1873.
929) Wallroth, Oefvers. K. Vetensk. Akad. Förh. 1883; Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **16**, 3059, 1883; Bull. soc. chim. [2] **39**, 316, 1883.
930) Buchner, Arch. f. Pharm. [3] **21**, 116, 1883.
931) Otto, Journ. f. prakt. Chem. **2**, 418, 1834.
932) Maddrell, Lieb. Ann. **61**, 58, 1847.
933) Fleitmann, Pogg. Ann. **78**, 257, 1849.
934) G. Tammann, Journ. f. prakt. Chem. [2] **45**, 422, 1892.
935) C. G. Lindboom, Lunds Univ. Arsskr. **10**, 1874; Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **8**, 122, 1875.
936) Fleitmann u. Henneberg, Lieb. Ann. **65**, 307, 1848.
937) L. Wiesler, Ztschr. f. anorg. Chem. **28**, 177, 1901.
938) Schjerning, Journ. f. prakt. Chem. [2] **45**, 515, 1892.
939) Alvin Glatzel, Inaug.-Diss., Würzburg 1880.
940) H. Lüdert, Ztschr. f. anorg. Chem. **5**, 36, 1894.
941) M. Stange, Ztschr. f. anorg. Chem. **12**, 454, 1896.
942) E. Glatzel, Ztschr. f. anorg. Chem. **4**, 192, 1893.
943) J. Berzelius, Lieb. Ann. **46**, 147, 1843.
944) U. Schiff, Lieb. Ann. **103**, 172, 1857.
945) Gladstone u. Holmes, Journ. Chem. Soc. **2**, 225, 1864.
946) Stokes, Amer. Chem. Journ. **15**, 209, 1893.
947) A. Mente, Lieb. Ann. **248**, 258, 1888.
948) Stavenhagen, Journ. f. prakt. Chem. **51**, 36, 1895.
949) C. Reichard, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **31**, 2163, 1898.
950) C. Reichard, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **27**, 1031, 1894.
951) J. Stein, Lieb. Ann. **74**, 218, 1850.
952) Coloriano, Compt. rend. **103**, 273, 1886; Bull. soc. chim. [2] **45**, 709, 1886.
953) Lechartier, Compt. rend. **65**, 172, 1867.
954) Debray, Bull. soc. chim. **2**, 14, 1864; Lieb. Ann. **133**, 234, 1865.
955) Rose, Ztschr. f. analyt. Chem. **1**, 414, 1862.
956) Lefèvre, Ann. chim. phys. [6] **27**, 31, 1892.
957) Scheele, Opusc. Bd. **2**, S. 66.
958) Schiefer, Ztschr. gesamt. Naturw. **23**, 347, 1864.
959) Lefèvre, Compt. rend. **110**, 405, 1890.
960) Hj. Sjögren, Ztschr. f. Krystallogr. **10**, 113, 1885; Jahrbuch f. Miner. **1889**, II, 276.
961) Igelström, Sill. Amer. Journ. Sc. [3] **28**, 236, 1884; Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **19**, 389, 1886.
962) J. Berzelius, Ann. chim. phys. [2] **32**, 189, 272, 1831.
963) Fr. Ebel, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **22**, 3044, 1889.
964) Senderens, Bull. soc. chim. [3] **21**, 56, 1899.
965) Beilstein u. Bläse, Bull. Acad. St.-Pétersbourg **33**, 108, 1889.
966) Igelström, Ztschr. f. Krystallogr. **21**, 246, 1893; **23**, 212, 1894.
967) Igelström, Neues Jahrbuch f. Miner. **1890**, I, 248.

968) Pouget, Compt. rend. **129**, 103, 1889; Ann. chim. phys. [7] **18**, 552, 1889.
969) Rammelsberg, Pogg. Ann. **52**, 235, 1841.
970) Hofacker, Lieb. Ann. **107**, 17, 1858.
971) Scheuer, Ztschr. f. anorg. Chem. **16**, 284, 1898.
972) Radau, Inaug.-Diss., Berlin 1888; Lieb. Ann. **251**, 125, 1889.
973) A. Ditte, Compt. rend. **96**, 1050, 1883.
974) W. Guertler, Ztschr. f. anorg. Chem. **40**, 244, 1904.
975) W. Guertler, Ztschr. f. anorg. Chem. **40**, 268, 1904.
976) H. Endemann u. J. Paisley, Ztschr. f. angew. Chem. **1903**, 175.
977) E. Mallard, Compt. rend. **105**, 1263, 1887; Ann. des Mines [8] **12**, 427, 442, 460, 1887.
978) H. Le Chatelier, Compt. rend. **113**, 1034, 1892.
979) L. Ouvrard, Compt. rend. **130**, 336, 1900.
980) Hartley u. Ramage, Journ. Chem. Soc. **63**, 133, 1893.
981) Thomas, Amer. Chem. Journ. **4**, 358, 1882/83.
982) Smith, Amer. Chem. Journ. **4**, 279, 1882/83.
983) G. Doyen van Cleeff, Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 198, 1901.
984) Rousseau u. Allaire, Compt. rend. **118**, 1257, 1894.
985) Rousseau u. Allaire, Compt. rend. **119**, 73, 1895.
986) Allaire, Compt. rend. **127**, 555, 1898.
987) Dufau, Compt. rend. **135**, 963, 1902.
988) Krenner, Ztschr. f. Krystallogr. **43**, 473, 1907.
989) C. Doelter, Handb. d. Mineralchemie, Band I, S. 411 u. f.
990) H. de Sénarmont, Compt. rend. **28**, 693, 1849; Lieb. Ann. **80**, 216, 1851.
991) F. Hoppe-Seyler, Ztschr. Deutsch. geolog. Ges. **27**, 529, 1875.
992) A. de Schulten, Bull. Soc. Franç. Min. **20**, 195, 1897; Compt. rend. **122**, 1352, 1896.
993) Lefort, Compt. rend. **27**, 268, 1848.
994) H. Rose, Pogg. Ann. **84**, 52, 1851.
995) Laming, Journ. chim. méd. [3] **7**, 706, 1852.
996) Reissig, Lieb. Ann. **103**, 27, 1857.
997) Prior, Ztschr. f. analyt. Chem. **8**, 428, 1869.
998) H. Tamm, Amer. Chemist **3**, 145, 1872.
999) R. Fresenius, Ztschr. f. analyt. Chem. **11**, 425, 1872.
1000) L. Joulin, Bull. soc. chim. [2] **19**, 338, 1873.
1001) Schröder, Pogg. Ann. **106**, 226, 1859.
1002) Wagner, Journ. f. prakt. Chem. **102**, 233, 1867.
1003) Lassaigne, Lieb. Ann. **68**, 254, 1848.
1003a) F. Ageno u. E. Valla, Rend. R. Acc. Lincei [5] **20**, II, 706, 1911.
1003b) G. Bodländer, Ztschr. f. physik. Chem. **35**, 23, 1900.
1003c) J. Walker u. Cormack, Journ. Chem. Soc. **77**, 8, 1900.
1003d) Fr. Auerbach u. H. Pick, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte **38**, 243, 1911.
1004) Wittstein, Repert. f. Pharm. **57**, 30.
1005) A. Gorgeu, Compt. rend. **108**, 1006, 1889.
1006) Dieulafait, Compt. rend. **51**, 676, 1860.
1007) O. Brill, Ztschr. f. physik. Chem. **57**, 736, 1907.
1008) Clermont u. Guyot, Ann. chim. phys. [5] **12**, 114, 1877.
1009) A. Bacovescu u. E. Vlahuta, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 2638, 1909.
1009a) W. C. Reynolds, Journ. Chem. Soc. **73**, 265, 1898.
1010) H. Rose, Lieb. Ann. **80**, 235, 1851.
1011) Fr. Doerinckel, Metallurgie **8**, 201, 1911.
1012) Gruner, Ann. d. Mines [7] **4**, 237, 1873.
1013) v. Jeremieff, Ztschr. f. Krystallogr. **3**, 439, 1879.
1014) Laspeyres, Ztschr. f. Krystallogr. **7**, 495, 1883.
1015) J. H. L. Vogt, Ztschr. f. Krystallogr. **11**, 323, 1887; Arch. for Math. og Naturvidenskab Kristiania, Bd. 13 u. 14, 1888—90; Mineralbildung in Schmelzmasse, S. 32 u. 80, Kristiania 1892; Silikatschmelzlösungen I, Kristiania 1903.

1016) A. Gorgeu, Compt. rend. **97**, 320, 1883; **98**, 107, 1884; Bull. Soc. Franç. Min. **10**, 264, 1887.
1017) G. Flink, Ztschr. f. Krystallogr. **11**, 323, 1887.
1018) L. Bourgeois, Bull. Soc. Franç. Min. **6**, 64, 1883; Ann. chim. phys. [5] **29**, 463, 1883.
1019) Berthier, Ann. chim. phys. [2] **24**, 355, 1823.
1020) Bertrand, Compt. rend. **82**, 1167, 1876.
1021) Åkerman, Stahl u. Eisen **1886**, 281, 387.
1022) Gerh. Stein, Ztschr. f. anorg. Chem. **55**, 159, 1907.
1023) A. S. Ginsberg, Ztschr. f. anorg. Chem. **59**, 346, 1908.
1023a) O. Mulert, Ztschr. f. anorg. Chem. **75**, 198, 1912.
1024) P. Lebedew, Ztschr. f. anorg. Chem. **70**, 301, 1911.
1024a) G. Zinke, N. Jahrb. f. Mineral. **1911**, II, 117.
1025) König, Proc. Philad. Acad. **1887**, S. 310; Jahresber. **1888**, S. 595.
1026) Schneider, Ztschr. d. Deutsch. geol. Ges. **39**, 829, 1880.
1027) Groth, Tabell. Übersicht. d. Min. 4. Aufl., 1898.
1028) H. Lienau, Chem.-Ztg. **27**, 14, 1903.
1029) St. J. Thugutt, Ztschr. f. anorg. Chem. **2**, 117, 1892.
1030) A. Gorgeu, Bull. Soc. Franç. Min. **6**, 283, 1883.
1031) Hautefeuille, Ann. chim. phys. [4] **4**, 129, 1865.
1031a) S. Smolensky, Ztschr. f. anorg. Chem. **73**, 298, 1912.
1032) Möberg, Journ. f. prakt. Chem. [1] **28**, 230, 1828.
1033) J. Ch. Heusser, Pogg. Ann. **83**, 37, 1851.
1034) H. Schröder, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **14**, 23, 1881.
1035) W. Lossen u. G. Voß, Lieb. Ann. **266**, 34, 1891.
1036) Handl, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **32**, 254, 1859.
1036a) E. Späth, Monatshefte f. Chem. **33**, 235, 1912.
1037) Marignac, Oeuvres compl. I, S. 417.
1038) Hochstetter, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **16**, 147, 1855.
1039) Haidinger, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **15**, 131, 1855.
1040) John, Gehlens Journ. Phys. Chem. **4**, 440.
1041) Klauer, Trommsdorffs Neues Journ. f. Pharm. **14**, I, 70.
1042) Marignac, Oeuvres compl. II, S. 628.
1043) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **4**, 203, 1875.
1044) Riban, Compt. rend. **93**, 1140, 1881.
1045) Bauer, Inaug.-Diss. Gießen 1897.
1046) Moitessier, Compt. rend. **125**, 611, 1897.
1047) A. Rosenheim u. J. Davidsohn, Ztschr. f. anorg. Chem. **41**, 236, 1904.
1048) Kachler, Monatshefte d. Chem. **7**, 410, 1886.
1049) Graham, Lieb. Ann. **29**, 2, 1839.
1050) Souchay u. Lenßen, Lieb. Ann. **102**, 47, 1857.
1051) Rüst, Ztschr. f. analyt. Chem. **41**, 606, 1902.
1052) O. Hauser u. F. Wirth, Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 358, 1909.
1053) Buchholtz, Gehlens Journ. Phys. Chem. **9**, 676.
1054) Winkelblech, Lieb. Ann. **13**, 280, 1835.
1055) Castelhaz, Bull. soc. chim. [2] **50**, 645, 1888.
1056) Bakhuis Roozeboom, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 198, 1890.
1057) I. Koppel, Ztschr. f. anorg. Chem. **41**, 377, 1904.
1058) Schneider, Pogg. Ann. **107**, 605, 1859.
1059) Clarke, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **12**, 1398, 1879.
1060) O. Hauser, Ztschr. f. analyt. Chem. **47**, 677, 1908.
1061) Pfaff, Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys. **4**, 377.
1062) A. Fleischer, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **5**, 316, 1872.
1063) G. F. Tower, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 1012, 1902.
1064) Scheele, Crell. N. Entd. **2**, 179.
1065) E. J. Maumené, Bull. soc. chim. [2] **41**, 451, 1885.
1066) J. Schabus, Bestimmung der Krystallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugter Produkte. Preisschrift Wien 1855, Seite 67; Jahresber. **1854**, S. 396.
1067) O. T. Christensen, Oversigt over Videnskabernes Selskabs Förhandlinger **1896**, 94.

1068) Baeyer u. Villiger, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **33**, 2488, 1900.
1069) H. Baubigny, Compt. rend. **136**, 1662, 1903.
1070) D. Vitali, Bull. chim. farm. **38**, 201, 1899.
1071) A. Skrabal, Ztschr. f. anorg. Chem. **42**, 60, 1904.
1072) Trommsdorff, Arch. Pharm. [2] **80**, 262, 1854.
1073) Liesegang, Phot. Arch. **34**, 133, 1893.
1074) A. u. L. Lumière, Bull. Soc. Franç. de Photogr. 1892; Phot. Arch. **33**, 177, 1892.
1075) A. Lumière u. A. Seyewetz, Bull. Soc. Chim. [3] **7**, 538, 1892.
1076) Groß, D. R. P. 157411; Chem. Zentralbl. **1905**, I, 639.
1077) R. H. Weber, Ann. d. Physik [4] **19**, 1056, 1906; **36**, 624, 1911.
1078) R. Peters, Ztschr. f. physik. Chem. **26**, 218, 1898.
1079) Walter Lang, D. R. P. Nr. 166357 und 189178.
1080) P. Wack, D. R. P. Nr. 205200.
1081) H. Rose, Pogg. Ann. **105**, 289, 1858.
1082) Niklès, Compt. rend. **67**, 448, 1868.
1083) Gore, Journ. Chem. Soc. **22**, 368, 1869.
1084) O. T. Christensen, Journ. f. prakt. Chem. [2] **34**, 41, 1886.
1085) O. T. Christensen, Journ. f. prakt. Chem. [2] **35**, 67, 169, 1887.
1086) E. Müller u. P. Koppe, Ztschr. f. anorg. Chem. **68**, 160, 1910.
1087) G. Wiedemann, Wied. Ann. **32**, 452, 1887.
1088) T. Ephraim u. L. Heymann, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 4456, 1909.
1089) S. U. Pickering, Journ. Chem. Soc. **35**, 654, 1879.
1090) S. U. Pickering, Phil. Mag. [5] **33**, 284, 1892.
1091) Berthelot, Compt. rend. **91**, 251, 1880.
1092) Berthelot, Bull. soc. chim. [2] **35**, 661, 1881.
1093) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **22**, 468, 1881.
1094) O. T. Christensen, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **16**, 2495, 1883.
1095) Neumann, Monatsh. f. Chem. **15**, 489, 1894.
1096) Ch. E. Rice, Proc. Chem. Soc. Nr. 190, 53, 1897/98.
1097) Ch. E. Rice, Journ. Chem. Soc. **73**, 258, 1898.
1098) Ch. E. Rice, Chem. News **77**, 125, 1898.
1099) Fisher, Journ. Chem. Soc. **33**, 409, 1878.
1100) Vernon, Chem. News **61**, 203, 1890.
1101) Vernon, Proc. Chem. Soc. 58, 1890.
1102) Vernon, Philos. Mag. [5] **31**, 469, 1891.
1103) Nicklès, Compt. rend. **60**, 479, 1865.
1104) Nicklès, Ann. chim. phys. [4] **10**, 318, 1867.
1105) Franke, Journ. f. prakt. Chem. [2] **36**, 31, 451, 1887.
1106) L. Wacker, Chem.-Ztg. **24**, 285, 1900.
1107) R. F. Weinland u. P. Dinkelacker, Ztschr. f. anorg. Chem. **60**, 173, 1908.
1108) W. B. Holmes, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1277, 1907.
1109) W. B. Holmes u. E. F. Manuel, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1192, 1908.
1110) S. M. Jörgensen, Journ. f. prakt. Chem. [2] **35**, 57, 1887.
1111) G. Lunge u. Zahorski, Ztschr. f. angew. Chem. **1892**, 631.
1112) Lehmann, Inaug.-Diss. Berlin 1898.
1112a) Jul. Meyer, Ztschr. f. anorg. Chem. **81**, 385, 1913.
1113) H. v. Hayek, Ztschr. f. anorg. Chem. **39**, 254, 1904.
1114) Carius, Lieb. Ann. **98**, 63, 1856.
1115) Berthier, Ann. chim. phys. [2] **20**, 344, 1822.
1116) Hermann, Pogg. Ann. **74**, 303, 1848.
1117) A. Gorgeu, Compt. rend. **106**, 948, 1888.
1118) Arfvedson, Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys. **26**, 262.
1119) Gmelin, Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys. **42**, 208.
1120) Turner, Trans. of the R. Soc. of Edinburgh, **11**, 1831.
1121) A. Gorgeu, Bull. soc. chim. [3] **9**, 650, 1893.
1122) How, Philos. Mag. [4] **31**, 166, 1866.
1123) Blomstrand, Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **2**, 183, 1874.
1124) A. Gorgeu, Compt. rend. **106**, 1101, 1888.
1125) Scurati-Manzoni, Gazz. Chim. Ital. **14**, 359, 1884.

1126) Reichardt, Journ. f. Landwirtsch. **26**, 167, 1878.
1127) Damour, Rammelsbergs Mineral. Chemie 1875, S. 160.
1128) Igelström, Bull. Soc. Franç. de Min. **9**, 421, 1886.
1129) R. J. Meyer u. K. Rötgers, Ztschr. f. anorg. Chem. **57**, 104, 1908.
1130) J. Berzelius, Annales de chimie Paris **5**, 149, 1790.
1131) R. Bunsen u. Krüger, Lieb. Ann. **87**, 257, 1853.
1132) A. Classen, Ztschr. f. analyt. Chem. **16**, 471, 1877.
1133) A. Classen, Ztschr. f. analyt. Chem. **18**, 175, 1879.
1134) M. Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **15**, 185, 1878.
1135) Spring u. Lucion, Bull. soc. chim. [3] **3**, 4, 1890.
1136) Michel u. Grandmougin, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **26**, 2565, 1893.
1137) P. E. W. Oeberg, Oefvers. k. Vet. Ak. Förhandl. Stockholm **42**, 43, 1885.
1138) W. Müller, Pogg. Ann. **136**, 60, 1869.
1139) Turner, Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys. **56**, 166, 1829.
1140) Thaddeeff, Ztschr. f. Krystallogr. **20**, 4, 1892.
1141) Rammelsberg, Sitzungsber. d. Berl. Akad. **1885**, S. 97.
1142) H. Rose, Pogg. Ann. **121**, 318, 1864.
1143) Herrmann, Journ. f. prakt. Chem. **43**, 50, 1848. [S. 606.
1144) L. J. Igelström, Öfversigt af K. Vet. Akad. Förhandlingar Stockholm **1865**,
1145) E. F. Smith u. P. Heyl, Ztschr. f. anorg. Chem. **7**, 84, 1894.
1146) A. Gorgeu, Compt. rend. **96**, 1144, 1883.
1147) Debray, Compt. rend. **52**, 985, 1861.
1148) Debray, Annales des Mines [5] **1**, 125, 1852.
1149) Nordenskiöld, Pogg. Ann. **114**, 612, 1861.
1150) Sidot, Compt. rend. **69**, 201, 1869.
1151) Kuhlmann, Compt. rend. **52**, 1283, 1861.
1152) Ebell, Dinglers Polytechn. Journ. **220**, 64, 155, 1876.
1153) E. Feytis, Compt. rend. **152**, 708, 1911.
1154) Wagner, Ztschr. f. analyt. Chem. **18**, 553, 1879.
1155) Otto, Lieb. Ann. **93**, 372, 1855.
1156) Schaffner, Lieb. Ann. **51**, 168, 1844.
1157) Post, Verhandl. z. Beförd. d. Gewerbefleißes in Preußen **58**, 468, 1879.
1158) O. T. Christensen, Ztschr. f. anorg. Chem. **27**, 321, 1901.
1159) Péan de St. Gilles, Compt. rend. **55**, 329, 1862.
1160) A. Gorgeu, Bull. soc. chim. [3] **29**, 1111, 1167, 1903.
1161) G. E. Moore, Sill. Amer. Journ. of Sc. [3] **4**, 423, 1872.
1162) E. Divers, Chem. News **46**, 260, 1882.
1163) E. A. Schneider, Amer. Chem. Journ. **9**, 272, 1887.
1164) M. Salinger, Ztschr. f. anorg. Chem. **33**, 322, 1903.
1165) Berg, Compt. rend. **128**, 673, 1899.
1166) W. B. Price, Amer. Chem. Journ. **30**, 182, 1903.
1167) R. Phillips, Philos. Mag. **5**, 214, 1829.
1168) Frémy, Compt. rend. **82**, 475, 1231, 1876.
1169) Mitscherlich, Pogg. Ann. **25**, 287, 1832.
1170) T. L. Howe u. E. H. O'Neal, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 764, 1898.
1171) A. Piccini, Ztschr. f. anorg. Chem. **17**, 355, 1898.
1172) O. T. Christensen, Ber. d. Deutsch. physik. Ges. **4**, 412, 1907.
1173) L. Marino u. V. Squintani, Rend. R. Acc. Lincei [5] **20**, I, 447, 1911.
1174) A. Skrabal, Ztschr. f. anorg. Chem. **42**, 1, 1904.
1175) Laspeyres, Journ. f. prakt. Chem. [2] **15**, 320, 1877.
1176) v. Kobell, Chem. Centralbl. **1859**, S. 689; Bayr. Akad. Anz. **1859**, Nr. 47—48; Jahresber. **1869**, S. 656.
1177) Barreswill, Compt. rend. **44**, 677, 1857.
1178) V. Auger, Compt. rend. **133**, 96, 1901.
1179) Ph. Barbier, Compt. rend. **135**, 1054, 1902. [Centralbl. **1892**, II, 670.
1180) Igelström, Geolog. Förenigens; Stockholm Förhandlingar **14**, 307; Chem.
1181) Copaux, Compt. rend. **136**, 375, 1903.
1182) Berthier, Ann. chim. phys. [2] **51**, 88, 1832.
1183) van Mons, Journ. de Pharm. **5**, 307.

1184) Souchay u. Lenßen, Lieb. Ann. **105**, 254, 1858.
1185) Kehrmann, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 1594, 1887.
1186) Richardson, Journ. Chem. Soc. **65**, 450, 1894.
1187) Jorissen, Ztschr. f. angew. Chem. **1899**, 521.
1188) Georgievics u. Springer, Monatshefte f. Chem. **21**, 419, 1900.
1189) G. Baudran, Ann. chim. phys. [7] **19**, 555, 1900.
1190) G. Urbain u. A. Debierne, Compt. rend. **129**, 302, 1899.
1191) R. F. Weinland u. O. Lauenstein, Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 40, 1899.
1192) H. Zirngiebl, Ztschr. f. Krystallogr. **36**, 150, 1902.
1193) Klaproth, Crell. chem. Journ. 1789; Ann. de chimie Paris **6**, 5, 15, 31, 1790; **45**, 3, 26, 1803.
1194) Laspeyres, Journ. f. prakt. Chem. [2] **13**, 1, 215, 1876.
1195) Ettling, Lieb. Ann. **43**, 185, 1842.
1196) Phipson, Chem. News **33**, 243, 1876; Bull. soc. chim. [2] **25**, 434; **26**, 9, 1876.
1197) Dunnington, Amer. Journ. of Sc. [3] **36**, 175, 1888.
1198) Arfvedson, Schweiggers Journ. f. Chem. **42**, 210.
1199) Scheffler, Arch. Pharm. **35**, 260.
1200) Schwarzenberg u. Engelhardt, Lieb. Ann. **41**, 202, 1842.
1201) Sevoz u. Breuilhs, Rev. Geolog. par Delesse **1860**, 7.
1202) J. Bolley, Journ. f. prakt. Chem. **103**, 478, 1868.
1203) Teschemacher u. Smith, Ztschr. f. analyt. Chem. **8**, 509, 1869.
1204) Ludwig, Arch. Pharm. [2] **143**, 195, 1870.
1205) Pattinson-Muir, Chem. News **35**, 6, 1877.
1206) Jarman, Amer. Chem. Journ. **11**, 39, 1889.
1207) A. Gorgeu, Bull. Soc. Franç. Min. **16**, 96, 1893.
1208) Rimatori, Rend. Acc. Lincei **10**, II, 226, 1901.
1209) Hoffmann, Ber. d. Böhm. Ges. d. Wiss. **18**, 1903.
1210) Sainte Claire-Deville u. Debray, Compt. rend. **50**, 860, 1860.
1211) Haidinger, Pogg. Ann. **11**, 374, 1827.
1212) Boussingault, Compt. rend. **50**, 890, 1860.
1213) Schlösing, Compt. rend. **55**, 284, 1862.
1214) Kuhlmann, Dinglers Polytechn. Journ. **211**, 25, 1874.
1215) A. Gorgeu, Compt. rend. **88**, 796, 1879.
1216) G. Wischin, D. R. P. 54822. Ref. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **24**, 424, 1891.
1217) Göbel, Schweiggers Journ. f. Chem. **67**, 77, 1833.
1218) Hannay, Journ. Chem. Soc. **33**, 269, 1878.
1219) Forchhammer u. Reissig, Lieb. Ann. **103**, 27, 1857.
1220) Spring, Bull. Acad. Belg. [3] **16**, 53; Bull. soc. chim. [2] **50**, 218, 1888.
1221) Siemens u. Halske, D. R. P. 221130.
1222) C. Tissot, Compt. rend. **147**, 37, 1908.
1223) W. G. Mixter, Amer. Journ. of Sc. [4] **30**, 193, 1911.
1224) A. S. Russel, Physikal. Ztschr. **13**, 59, 1912.
1225) Nernst u. Lindemann, Sitzungsber. d. Berl. Akad. **22**, 501, 1911.
1226) P. Askenasy u. S. Klonowski, Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 107, 1910.
1227) S. Klonowski, Über die Manganatschmelze usw. Karlsruhe, G. Braunscher Verlag 1910.
1228) Dittmar, Journ. Chem. Soc. [2] **2**, 294, 1864.
1229) H. Moissan, Compt. rend. **115**, 1034, 1892; Bull. soc. chim. [3] **9**, 955, 1893.
1230) O. Brunck, Ztschr. f. anorg. Chem. **10**, 236, 1895.
1231) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. **114**, 1476, 1892.
1232) Auden u. Fowler, Chem. News **72**, 163, 1895.
1233) Bell, Chem. News **23**, 258, 1871.
1234) R. E. Hughes, Phil. Mag. [5] **35**, 531, 1893.
1235) Gore, Phil. Mag. [2] **29**, 546, 1865.
1236) Vortmann, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **13**, 325, 1880.
1237) Müller u. Kircher, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 812, 1882.
1238) Pollaci, L'Orosi **8**, 325, 1885.
1239) W. Hempel, Lieb. Ann. **107**, 100, 1858.
1240) Muir, Chem. News **44**, 237, 1881.
1241) Heß, Pogg. Ann. **52**, 116, 1841.

1242) O. Dieffenbach, D. R. P. Nr. 195524.
1243) Donath, Dinglers Polytechn. Journ. **263**, 248, 1887.
1244) Donath u. Müller, Dinglers Polytechn. Journ. **267**, 143, 1888; Berichte Österr. Ges. z. Förd. chem. Ind. **9**, 129, 1887.
1245) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **41**, 225, 1847.
1246) Bornträger, Ztschr. f. analyt. Chem. **26**, 741, 1887.
1247) Reichard, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 1913, 1897.
1248) Michaelis, Jenasche Ztschr. **7**, 110, 1871.
1249) Chevillot u. Edwards, Ann. chim. phys. [3] **4**, 290, 1842.
1250) Elliot u. Storer, Proc. Amer. Acad. of Arts and Sc. **5**, 222, 1861.
1251) Wöhler, Lieb. Ann. **119**, 375, 1861.
1252) Gentele, Journ. f. prakt. Chem. **82**, 58, 1861.
1253) H. Goldberg, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 886, 1912.
1254) Binks u. Macqueen, Le technologiste **1862**, S. 627.
1255) Knapp, Naturw. Rundschau **9**, 413, 1894.
1256) A. Purgotti, Gazz. Chim. Itat. **26**, II, 559, 1896.
1257) Schöne, Lieb. Ann. **196**, 171, 1879.
1258) Martinon, Bull. soc. chim. [2] **43**, 355, 1885.
1259) Baumann, Ztschr. f. angew. Chem. **1890**, S. 72.
1260) Engel, Bull. soc. chim. [3] **6**, 17, 1891.
1261) Gorgeu, Compt. rend. **110**, 857, 1890; Bull. soc. chim. [3] **3**, 606, 1890.
1262) Carnot, Compt. rend. **116**, 1295, 1893; Bull. soc. chim. [3] **1**, 277, 409, 594, 781, 1889; **9**, 214, 613, 1893.
1263) Gigli, Chem.-Ztg. **17**, 186, 1893.
1264) Bredig u. Müller v. Barneck, Ztschr. f. physik. Chem. **31**, 258, 1900.
1265) G. Tammann, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 25, 1889.
1266) E. Bamberger, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **33**, 1959, 1900.
1267) G. N. Lewis, Ztschr. f. physik. Chem. **52**, 235, 1905.
1268) Morse u. v. Recklinghausen, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 48, 1897.
1269) Norman Smith, Proc. Chem. Soc. **22**, 39, 1906; Journ. Chem. Soc. **89**, 473, 1906.
1270) A. Brighenti, Gazz. Chim. Ital. **36**, I, 187, 1906.
1271) C. Matignon u. R. Trannoy, Compt. rend. **142**, 1210, 1906.
1272) Göbel, Schweiggers Journ. **67**, 77, 1833.
1273) Jones, Journ. Chem. Soc. **33**, 100, 1878.
1274) Bolton, Amer. Acad. Sc. New York **1**, 158, 1832.
1275) Donath, Chem.-Ztg. **12**, 1191, 1888.
1276) Döbereiner, Lieb. Ann. **14**, 133, 1822.
1277) Baudrimont, Compt. rend. **62**, 829, 1866.
1278) A. Guyard, Bull. soc. chim. [2] **1**, 89, 1860.
1279) Elliot u. Storer, Proc. Amer. Acad. of Arts a. Sc. **13**, 192, 1878.
1280) L. Benedek, Magyar Chemiai Folyóriat **14**, 85; Ztschr. f. Krystallogr. **48**, 447, 1910.
1281) A. Gorgeu, Ann. chim. phys. [3] **66**, 153, 1862.
1282) Veley, Journ. Chem. Soc. **37**, 581, 1880; **41**, 56, 1882.
1283) E. Dingler, Kastners Archiv **18**, 252.
1284) Lefort, Journ. pharm. et chim. [3] **20**, 243, 1851.
1285) Pattinson, Journ. Chem. Soc. **35**, 365, 1879; Ztschr. f. analyt. Chem. **19**, 346, 1880.
1286) Meineke, Rep. d. analyt. Chem. **7**, 54, 1887. [S. 202.
1287) Böttger, Jahrb. d. physik. Ver. zu Frankfurt **1857—58**, S. 47; Jahresber. **1859**,
1288) J. Post, Verhandl. z. Beförd. d. Gewerbefleißes **60**, 297, 1881.
1289) Eggertz, Ztschr. f. analyt. Chem. **7**, 495, 1868.
1290) Brodie, Proc. Roy. Soc. London **12**, 209, 1862; Pogg. Ann. **120**, 318, 1863; Jahresber. **1862**, S. 115.
1291) C. Friedheim, Ztschr. f. analyt. Chem. **38**, 681, 1899.
1292) v. Knorre, Ztschr. f. angew. Chem. **14**, 1149, 1901.
1293) A. Carnot, Compt. rend. **116**, 1375, 1893.
1294) Donath u. Jeller, Rep. analyt. Chem. **7**, 36, 1887.
1295) Lehrbuch der qualit. u. quantit. Mineralanalyse von L. L. De Koninck, deutsch herausgegeben von C. Meineke. I. Band, S. 492.

1296) G. v. Knorre, Ztschr. f. angew. Chem. **16**, 905, 1903.
1297) G. v. Knorre, Chem.-Ztg. **27**, 53, 1903.
1298) Dittrich u. Hassel, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 3266, 4072, 1902.
1299) Dittrich, Chem.-Ztg. **27**, 196, 1903.
1300) H. Baubigny, Compt. rend. **136**, 1325, 1903.
1301) Hampe, Chem.-Ztg. **7**, 1106, 1883; **9**, 1083, 1885; Stahl u. Eisen **11**, 331, 1891.
1302, Ford, Trans. Inst. Amer. Min. Engineers **9**, 347.
1303) F. A. Gooch u. M. Austin, Amer. Journ. Sc. [4] **5**, 260, 1898; Ztschr. f. anorg. Chem. **17**, 258, 1898.
1304) R. Mackintosh, Chem. News **48**, 176, 1883; Amer. Chem. Journ. **5**, 290, 1883/84.
1305) Stone, Chem. News **48**, 273, 1883.
1306) Suckow, Dinglers Polytechn. Journ. **117**, 231, 1865.
1307) Boehringer u. Söhne, D. R. P. 117129.
1308) Rammelsberg, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **8**, 233, 1875.
1309) van Bemmelen, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **13**, 1466, 1880.
1310) A. Gorgeu, Compt. rend. **110**, 958, 1890.
1311) Morawski u. Stingl, Journ. f. prakt. Chem. [2] **18**, 78, 1878.
1312) Gröger, Chem.-Ztg. **18**, 743, 1893.
1313) Cl. Winkler, Ztschr. f. analyt. Chem. **3**, 423, 1864.
1314) R. Habich, Ztschr. f. analyt. Chem. **3**, 474, 1864.
1315) Särnström, Berg- u. Hüttenm. Ztg. **40**, 425, 1881.
1316) Schoeffel u. Donath, Österr. Ztg. f. Berg- u. Hüttenw. **31**, 229, 1883.
1317) Donath u. Schoeffel, Monatsh. f. Chem. **7**, 639, 1886.
1318) N. Wolff, Stahl u. Eisen **4**, 702, 1884.
1319) Forchhammer, Overs. over K. Dansk Vid. Selsk. Forh. **1856**, 91.
1320) Wernicke, Pogg. Ann. **141**, 116, 1870.
1321) Wernicke, Pogg. Ann. **139**, 132, 1870.
1322) Thomsen, Thermoch. Untersuchungen II, S. 460; III, S. 270.
1323) Berthelot, Thermochimie II, S. 48 f., 266.
1324) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **5**, 318, 1875.
1325) O. F. Tower, Ztschr. f. physik. Chem. **18**, 17, 1895.
1326) O. F. Tower, Ztschr. f. physik. Chem. **32**, 566, 1900.
1327) K. H. Inglis, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 226, 1903.
1328) Ch. Wheatstone, Philos. Trans. **133**, 216, 1843; Pogg. Ann. **62**, 522, 1844.
1329) W. Beetz, Fortschr. d. Phys. **1847**, S. 372.
1330) H. Buff, Lieb. Ann. **92**, 117, 1854; **101**, 1, 1857; **102**, 265, 1857; Supplbd. **4**, 264, 1865/66.
1331) F. M. Raoult, Ann. chim. phys. [4] **2**, 371, 1864.
1332) R. B. Clifton, Proc. Roy. Soc. London **26**, 299, 1877.
1333) W. H. Preece, Proc. Roy. Soc. London **35**, 48, 250, 1883.
1334) K. Schreber, Wied. Ann. **36**, 622, 1889.
1335) L. Kahlenberg, Ztschr. f. physik. Chem. **17**, 577, 1895.
1336) J. Scobai, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 879, 1903.
1337) W. A. Smith, Ztschr. f. physik. Chem. **21**, 93, 1896.
1338) O. F. Tower, Ztschr. f. physik. Chem. **21**, 90, 1896.
1339) L. Kahlenberg u. A. S. Mac Daniel, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **9**, 365, 1906.
1340) Schucht, Ztschr. f. analyt. Chem. **22**, 493, 1883.
1341) Rüdorff, Ztschr. f. angew. Chem. **15**, 6, 1892.
1342) Otin, Ztschr. f. Elektrochem. **15**, 386, 1909.
1343) A. Gorgeu, Compt. rend. **110**, 1134, 1890.
1344) J. M. van Bemmelen, Journ. f. prakt. Chem. [2] **23**, 324, 1881.
1345) H. N. Morse, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 48, 1897.
1346) Scurati-Manzoni, Gazz. Chim. Ital. **13**, 567, 1883.
1347) Moritz Traube, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **22**, 1524, 1889.
1348) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **74**, 325, 1858.
1349) Schönbein, Verhandl. naturforsch. Ges. Basel **2**, 113, 1858.
1350) V. C. Buţureanu, Annal. scient. Univ. Jassy **6**, 129, 1909.

1351) Walker, Journ. Amer. Chem. Soc. **10**, 41, 1888.
1352) A. Gorgeu, Bull. soc. chim. [3] **3**, 248, 1890.
1353) Credner, Pogg. Ann. **74**, 155, 1848.
1354) Rammelsberg, Pogg. Ann. **72**, 559, 1847.
1355) G. Rousseau, Compt. rend. **104**, 786, 1796, 1887; **114**, 72, 1892.
1356) Solstein, Pharm. Ztschr. **32**, 659, 1887.
1357) Gläser, Monatshefte f. Chem. **6**, 329, 1885; **7**, 651, 1886.
1358) Hönig u. Zatzek, Monatshefte f. Chem. **4**, 738, 1883; **6**, 492, 1885; **7**, 48, 1886.
1359) Post, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **12**, 1459, 1879.
1360) Swiontowski, Lieb. Ann. **141**, 205, 1867.
1361) Weltzien, Lieb. Ann. **138**, 141, 1866.
1362) van Bemmelen, Arch. Néerland. **15**, 321, 1881.
1363) G. Rousseau, Compt. rend. **103**, 261, 1886.
1364) G. Rousseau, Compt. rend. **112**, 525, 1891.
1365) G. Rousseau, Compt. rend. **113**, 643, 1891.
1366) G. Rousseau, Compt. rend. **101**, 169, 1885.
1367) G. Rousseau, Compt. rend. **116**, 1061, 1893.
1368) G. Rousseau, Compt. rend. **102**, 425, 1886.
1369) Risler, Bull. soc. chim. [2] **30**, 110, 1878.
1370) Dufau, Ann. chim. phys. [7] **12**, 275, 1897.
1371) Rousseau u. Saglier, Compt. rend. **99**, 139, 1884.
1372) G. Kassner u. H. Kessler, Arch. f. Pharm. **239**, 473, 1901.
1373) Weldon, Bull. soc. chim. [2] **19**, 283, 1873.
1374) Gorgeu, Bull. soc. chim. [3] **3**, 781, 1890.
1375) Haas, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **17**, 2254, 1884.
1376) De Wilde u. Reychler, D. R. P. 53749; Ztschr. f. angew. Chem. **1890**, 2674.
1377) A. Jolles, D. R. P. 41348; Ref. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 105, 1888.
1378) Schottländer, Lieb. Ann. **155**, 230, 1870.
1379) Struve, Journ. f. prakt. Chem. **61**, 449, 1854.
1380) Péchard, Compt. rend. **125**, 29, 1897.
1381) A. Rosenheim u. Itzig, Ztschr. f. anorg. Chem. **16**, 76, 1898.
1382) C. Friedheim u. Samelson, Ztschr. f. anorg. Chem. **24**, 65, 1900.
1383) C. Friedheim u. O. Allemann, Mitteil. d. Naturforsch. Ges. Bern **1904**, S. 23.
1384) O. Allemann, Über Permanganmolybdate. Inaug.-Diss. Bern 1904.
1385) R. D. Hall, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 692, 1907.
1386) A. Rosenheim, Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 698, 1911.
1387) A. Just, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 3619, 1901.
1388) A. Roger u. E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1474, 1904.
1389) E. Grave, Ztschr. f. physik. Chem. **77**, 513, 1911.
1390) H. H. Hosford u. H. C. Jones, Amer. Chem. Journ. **46**, 240, 1911.
1391) L. G. Winston u. H. C. Jones, Amer. Chem. Journ. **46**, 368, 1911.
1392) Mitscherlich, Pogg. Ann. **25**, 287, 1832.
1393) Aschoff, Dissertation, Berlin 1862.
1394) Béchamp, Ann. chim. phys. **57**, 293, 1859.
1395) Beketoff, Bull. soc. chim. **1**, 43, 1859.
1396) Askenasy und Klonowsky, Zeitschr. f. Elektroch. **16**, 104, 1910.
1397) Sackur, Berichte Deutsch. Chem. Ges. **43**, 381, 448, 1910; **44**, 777, 1911; Ztschr. f. Elektroch. **16**, 641, 1910; Bahr und Sackur, Ztschr. f. anorg. Chem. **73**, 101, 1911.
1398) Mitscherlich, Pogg. Ann. **25**, 287, 1832.
1399) Retgers, Ztschr. f. physik. Chem. **8**, 6, 1891.
1400) Sackur und Taegener, Ztschr. f. Elektroch. **18**, 718, 1912; Taegener, Dissertation, Breslau 1913.
1401) Städeler, Journ. f. prakt. Chem. **103**, 107, 1868.
1402) Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D.R.P. 118232, 1901.
1403) Schering, D.R.P. 28782, 1884; vgl. Kempf, Amer. Pat. 326657, 1885.
1404) Neu-Staßfurt, D.R.P. 101710, 1898.
1405) Deißler, D.R.P. 105008, 1898.
1406) Brand und Ramsbottom, Journ. f. prakt. Chem. [2] **82**, 336, 1910.
1406a) Askenasy und Klonowsky, Ztschr. f. Elektroch. **16**, 170, 1910.

1407) Lorenz, Ztschr. f. anorg. Chem. **12**, 393, 1896.
1408) Dieffenbach, D.R.P. 195323, 1908.
1408a) E. Schütz, Ztschr. f. angew. Chem. **24**, 1628, 1911.
1409) Gawalowski, Ztschr. Österr. Apoth.-Vereins **43**, 377, 1905.
1410) Wöhler, Pogg. Ann. **127**, 627, 1866.
1411) Rammelsberg, Pogg. Ann. **128**, 169, 1866.
1412) Groth, Pogg. Ann. **133**, 195, 1868.
1413) Muthmann und Kuntze, Ztschr. f. Kristallogr. **23**, 368, 1894; vgl. auch E. Sommerfeld, Neues Jahrb. d. Mineral. **2**, 37, 1900.
1414) Fock, Berichte Deutsch. Chem. Ges. **28**, 2734, 1895.
1415) Muthmann, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **26**, 1016, 1893.
1416) Chevillot und Edwards, Ann. chim. phys. **8**, 337, 1818.
1417) Rudorf, Ztschr. f. anorg. Chem. **27**, 58, 1901.
1418) Askenasy und Solberg, Nernst-Festschrift S. 53; Halle 1912.
1419) Rousseau, Compt. rend. **104**, 786, 1887.
1420) Baxter, Boylston und Hubbard, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1336, 1906.
1421) Patterson, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1734, 1906.
1422) Worden, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 452, 1907.
1423) Voerman, Chem. Weekblad **2**, 766, 1905.
1424) Thomsen, Thermochem. Untersuchungen 1906, S. 158.
1425) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **4**, 103, 1875.
1426) Kopp, Lieb. Ann. Suppl. **3**, 290, 1864.
1427) Bedford, Proc. Roy. Soc. London **83** A, 459, 1910.
1428) Tammann, Mém. de l'Acad. St. Pétersb. [7] **35**, Nr. 9, 1887.
1429) Schulze, Ztschr. f. analyt. Chem. **21**, 167, 1882.
1430) Stokes, Phil. Mag. [4] **6**, 393, 1853.
1431) Wiedemann, Pogg. Ann. **151**, 625, 1873.
1432) Conroy, Phil. Mag. [5] **6**, 454, 1878.
1433) Brücke, Journ. f. prakt. Chem. **88**, 486, 1863.
1434) Pflüger, Ann. Phys. [4] **12**, 430, 1903.
1435) Hantzsch und Clark, Ztschr. f. physik. Chem. **63**, 367, 1908; **72**, 374, 1910.
1436) Kundt, Pogg. Ann. **145**, 67, 146, 1872.
1437) Soret, Pogg. Ann. **143**, 325, 1871.
1438) Christiansen, Wied. Ann. **19**, 257, 1883.
1439) Hartley, Journ. Chem. Soc. **101**, 286, 1912.
1439a) Merton, Journ. Chem. Soc. **99**, 637, 1911.
1440) Bredig, Ztschr. f. physik. Chem. **12**, 233, 1893.
1441) Bouty, Ann. chim. phys. [5] **3**, 433, 1887.
1442) Jones und Douglas, Amer. Chem. Journ. **26**, 428, 1901.
1443) Le Grand, Compt. rend. **126**, 1025, 1898.
1443a) A. A. Noyes und Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 454 u. 485, 1912.
1443b) Wetham, Proc. Roy. Soc. Lond. **71** A, 332, 1903.
1443c) Winston und H. C. Jones, Amer. Chem. Journ. **46**, 368, 1911.
1444) Bein, Ztschr. f. physik. Chem. **27**, 48, 1898.
1445) Jones, Journ. Chem. Soc. **29**, 641, 1876; **33**, 95, 1878.
1446) Wanklyn und Cooper, Phil. Mag. [5] **6**, 288, 1878.
1447) V. Meyer und v. Recklinghausen, Berichte Deutsch. Chem. Ges. **29**, 2549, 1896.
1448) Morse, Hopkins und Walker, Amer. Chem. Journ. **18**, 401, 1896.
1449) V. Meyer und Saam, Berichte Deutsch. Chem. Ges. **30**, 1933, 1897; Morse und Byers, Amer. Chem. Journ. **23**, 313, 1900; Olsen, Amer. Chem. Journ. **29**, 242, 1903.
1450) Just und Kauko, Ztschr. physik. Chem. **76**, 601, 1911; **82**, 71, 1913.
1451) A. Skrabal, Ztschr. f. anorg. Chem. **42**, 1, 1904; **68**, 48, 1910; Skrabal und Preis, Monatshefte der Chemie **27**, 503, 1906; Vorländer, Blau und Wallis, Ann. d. Chem. **345**, 251, 1906; Sarkar und Dutta, Ztschr. f. anorg. Chem. **67**, 225, 1910; Ehrenfeld, Ztschr. f. anorg. Chem. **33**, 117, 1902; Schilow, Berichte Deutsch. Chem. Ges. **36**, 2735, 1903; J. Brown, Ztschr. f. anorg. Chem. **47**, 314, 1905; Schilow, „Über kopulierte Oxydationsreaktionen"; Gooch und Danner, Sill. Amer. Journ. Sc. [3] **44**, 301, 1892.

1452) B. Fischer, Ztschr. f. analyt. Chem. **48**, 751, 1910.
1453) Deiß, Chem.-Ztg. **34**, 237, 1910.
1454) Baeyer und Villiger, Berichte Deutsch. Chem. Ges. **33**, 2488, 1900.
1455) Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem., 4. Aufl. II, 463ff.
1456) Abegg, Auerbach, Luther, Sammlung elektromotorischer Kräfte. Halle 1911.
1457) Weigert, Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 377, 1906.
1458) Baborovsky, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 465, 1905.
1459) Gorgeu, Ann. chim. phys. [3] **61**, 355, 1860.
1460) Aschoff, Dissertation Berlin 1862; Terreil, Bull. soc. chim. **4**, 40, 1862; Chevillot und Edwards, Ann. chim. phys. **8**, 337, 1818; Wöhler und Mitscherlich, Pogg. Ann. **25**, 297; **31**, 677; **32**, 80 usw.
1461) B. Franke, Journ. f. prakt. Chem. [2] **36**, 31, 1887.
1462) Thorpe und Hambly, Journ. Chem. Soc. London **53**, 175, 1888.
1462a) F. R. Lankshear, Ztschr. f. anorg. Chem. **82**, 97, 1913.
1463) Lovén, Berichte Deutsch. Chem. Ges. **25**, Ref. 620, 1892.
1464) Aschoff, Dissertation, Berlin 1862.
1465) Wöhler, Pogg. Ann. **9**, 919, 1827.
1466) Muir, Journ. Chem. Soc. **91**, 1485, 1907.
1467) Morse und Olsen, Amer. Chem. Journ. **23**, 431, 1900.
1468) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **41**, 225, 1847.
1469) E. Franke, Ztschr. f. physik. Chem. **16**, 476, 1895.
1470) Lovén, Ztschr. f. physik. Chem. **17**, 374, 1895.
1471) Bradbury, Chem. News **59**, 115, 123, 136, 149, 1889; Monit. scient. **4** [3], 805, 1889; Jahresber. **1889**, S. 496.
1472) Gentele, Journ. f. prakt. Chem. **82**, 58, 1861.
1473) Auger, Compt. rend. **151**, 69, 1910.
1474) Funk, Berichte Deutsch. Chem. Ges. **33**, 3696, 1900.
1475) Sackur, Berichte Deutsch. Chem. Ges. **43**, 381, 1910; **44**, 777, 1911.
1476) Raoult, Bull. soc. chim. **46**, 805, 1886.
1477) Lindner, Ztschr. f. Chemie **1869**, S. 442.
1478) Böttger, Jahresber. **1876**, S. 250; vgl. auch Fleischer, Jahresber. **1874**, S. 1210.
1479) Rosenstiehl, Dingl. Polyt. Journ. **177**, 409, 1864.
1480) Schafarik, Wien. Akad. Berichte **1863**, [2. Abt.], 256; Journ. prakt. Chem. **90**, 12, 1863.
1481) Gorgeu, Compt. rend. **110**, 958, 1890.
1482) Kassner und Keller, Arch. Pharm. **239**, 473, 1901.
1483) Jolles, Ztschr. f. Naturw. [4] **5**, 423, 1886.
1484) Kassner, Chem. Techn. Centr. Anz. **3**, 675, 1885.
1485) Auger und Billy, Compt. rend. **138**, 500, 1904.
1486) Auger, Compt. rend. **150**, 470, 1910.
1487) Auger, Compt. rend. **151**, 69, 1910.
1488) Klobb, Compt. rend. **103**, 384, 1886.
1489) Muthmann, Berichte Deutsch. Chem. Ges. **26**, 1016, 1893.
1490) Rousseau und Bruneau, Compt. rend. **98**, 230, 1884.
1491) Christensen, Ztschr. anorg. Chem. **24**, 203, 1900.
1492) Delaurier, Chem. News **20**, 240, 263, 1869; Jahresber. **1869**, S. 1053.
1493) R. J. Meyer und Best, Ztschr. anorg. Chem. **22**, 169, 1900.
1494) Klobb, Ann. chim. phys. [6] **12**, 5, 1887.
1495) Griesheim-Elektron, D.R.P. 145368, 1903.
1496) Patterson, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1735, 1906.
1497) Muthmann und Kuntze, Ztschr. f. Kristallogr. **23**, 368, 1895.

Abgeschlossen im Dezember 1912.

A. Miolati. O. Sackur.

Kolloidchemie des Mangans.

Kolloides Mangan.

Das kolloide metallische Mangan ist nur durch Zerteilung des kompakten Metalles bis zur ultramikroskopischen Größe der Teilchen gewonnen worden. Diese Zerteilung läßt sich durch elektrische Zerstäubung und durch chemische Anätzung schon mechanisch aufs äußerste zerkleinerten Materiales erreichen.

Der letztere Weg ist von Kužel[1]) beschritten worden und besteht darin, daß das auf die beschriebene Weise mechanisch sorgfältig vorbereitete Metall abwechselnd mit sauren und alkalischen Lösungen (Säuren und Alkalien oder hydrolytisch gespaltenen Salzlösungen) unter Zwischenschaltung ausgiebiger Waschungen mit reinem Wasser behandelt wird, bis sich das Metall im angewendeten Waschwasser vollkommen zu einem Hydrosole verteilt. Der aus diesem durch vorsichtigen Elektrolytzusatz gefällte Niederschlag besitzt, wenn er bis zu einem gewissen Grade von dem Dispersionsmittel befreit ist, in hohem Maße plastische Eigenschaften, läßt sich deshalb sehr leicht durch enge Öffnungen zu feinen zusammenhängenden Fäden pressen, die zunächst den elektrischen Strom nicht leiten, durch Erhitzung in sauerstofffreier Atmosphäre aber immer besser leitend werden, schließlich zusammensintern und metallische Fäden von minimaler Dicke und hoher Leitfähigkeit ergeben, die sich gut zur Verwendung als Glühfäden in elektrischen Lampen eignen. Ob allerdings gerade Mangan technische Anwendung findet, ist nicht bekannt.

Durch elektrische Zerstäubung hat zuerst The Svedberg[2]) eine Zerteilung des Mangans bis zu ultramikroskopischer Größe erreicht. Zu dem Zwecke hat er die Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums mit parallel geschalteter Kapazität zu Elektroden aus Aluminium oder Eisen geführt, zwischen denen sich das Manganmetall in gröberer Zerteilung in dem Dispersionsmittel, einer organischen Flüssigkeit mit nicht zu hohem Kohlenstoffgehalte, befand. Unter lebhafter Funkenbildung und Bewegung der Metallteile zerstäubt dann das Metall zu einem Sol von braunschwarzer Farbe, welches in Isobutylalkohol 1 bis 2 Wochen haltbar ist. Mangan gehört zu den schwerer zerstäubbaren Metallen und ist in dieser Hinsicht dem Molybdän, Chrom und Eisen an die Seite zu stellen.

Kolloide Manganoxyde.

Das Hydrosol des Manganoxyduls ist anfangs nur bei Gegenwart von Schutzkolloiden durch Zusatz von Alkalien zu Manganosalzen erhalten worden. Als solches Schutzkolloid hat Lobry de Bruyn[3]) zuerst die Gelatine er-

kannt; demnächst kommen die Paalschen[3a]) Alkaliabbauprodukte des Eiweißes und nach Trillat[4]) das Eiweiß selbst, ferner Dextrin u. a. in Betracht. Entsprechend der leichten Oxydierbarkeit des Manganooxyds durch den Luftsauerstoff, zumal in so feiner Zerteilung, wie sie das Hydrosol besitzt, geht dieses unter Veränderung von farblos in braun, ohne daß ein Niederschlag entstünde, leicht in Mangandioxyd über, wobei gleichzeitig anwesende oxydable Stoffe energischer Oxydation anheimfallen, so daß das Manganoxyd wie eine Oxydase sich verhält. Sicher liegen solche Vorgänge in Manganfirnissen und Sikkativen vor, in denen Manganosalze schwacher organischer Säuren enthalten sind, welche ihrerseits sowohl als Schutzkolloide, als auch als Sauerstoffempfänger wirken.

Ein schutzkolloidfreies Hydrosol des Manganoxyduls läßt sich nur nach Deiß[10]) durch Weiterreduktion des dialysierten, aus $KMnO_4$ durch Reduktion mit As_2O_3 erhaltenen MnO_2-Hydrosols mit demselben Reduktionsmittel gewinnen. Wird die arsenige Säure dabei nach und nach zugesetzt, so werden zunächst Gemische von MnO_2 und MnO in allen Verhältnissen erhalten.

Das Hydrosol des Mangandioxyds kann überall dort beobachtet werden, wo verdünnte Kaliumpermanganatlösung zu einem neutralen Reduktionsmittel tritt, vorausgesetzt, daß die Konzentrationen so klein gewählt werden, daß sie unter dem Schwellenwerte der Elektrolytfällung bleiben. Durch die Reaktion wird die Lösung alkalisch, doch können die Hydroxylionen in beträchtlicher Konzentration auftreten, ohne Gelbildung zu bewirken, da das Hydrosol des Mangandioxyds negativen Ladungssinn besitzt[5]). Gegen Wasserstoffionen ist dagegen das Hydrosol naturgemäß sehr empfindlich.

Übrigens ist der Mangandioxydniederschlag, wie er bei der Reduktionsreaktion durch die vorhandenen Elektrolyte entsteht, oft wenigstens zum Teil ein reversibles Kolloid, das sich beim Auswaschen in das Hydrosol verwandelt. Auf diese Weise haben Gorgeu[6]) und Spring und de Boeck[7]) auch das Hydrosol dargestellt. Dieses wird oft derart von Papier aufgenommen, daß es beim Filtrieren vollkommen vom Filter zurückgehalten wird. Namentlich aber hat Gorgeu schon seine Unbeständigkeit gegen Elektrolyte erkannt.

Vorteilhafter zur Darstellung sind deshalb auch diejenigen Methoden, die unmittelbar zum Hydrosol führen. Hier ist namentlich die Entstehung aus Kaliumpermanganat und Wasserstoffperoxyd zu erwähnen, die zuerst von Gorgeu[8]), dann von Swiontkowski[8]) beobachtet und von Marck[5]) benutzt worden ist, um die katalytischen Eigenschaften des braunen Hydrosols zu studieren. Nach Marck wird zur Darstellung des Mangandioxydhydrosols die Wasserstoffperoxydlösung, die nicht stärker als 3prozentig sein soll, langsam unter Umschütteln in eine Kaliumpermanganatlösung eingegossen, die nicht mehr als 16 g $KMnO_4$ im Liter enthält, und zwar in solchen Mengenverhältnissen, daß gerade die violette Farbe des Kaliumpermanganats verschwindet. Durch nachfolgende Dialyse, am besten unter Anwendung von Leitfähigkeitswasser, kann man dann schließlich ein Hydrosol erhalten, welches die Leitfähigkeit gewöhnlichen destillierten Wassers besitzt. Leider gibt Marck nicht den noch verbliebenen Alkaligehalt an, sondern hat sein Augenmerk mehr auf den Gehalt des Präparats an aktivem Sauerstoff gerichtet; seine Analysen zeigen, daß darin 70 bis 72 Proz. des Gesamtmangans als MnO_2 enthalten waren.

Deiß[10]) hat das Mangandioxydhydrosol mit Hilfe einer Lösung von arseniger Säure in wenig Natronlauge dargestellt und durch Dialyse bis zu einem gewissen Grade gereinigt. Dabei trat aber deutlich wieder die bekannte Tatsache hervor, daß eine vollkommene Befreiung des Hydrosols von Elektrolyten nicht gelingt, da diese offenbar wesentlich sind zur Erhaltung des Hydrosolzustandes. Daß dabei durch die Pergamentmembran das MnO_2 teilweise reduziert wird, ist für den Zustand des Hydrosols nicht von Belang.

In verdünntem Zustande ist das Hydrosol hellgelb, um mit zunehmender Konzentration seine Farbe immer intensiver nach dunkelbraun zu ändern. Das konzentrierteste Sol, welches Marck darstellte, enthielt 9 g MnO_2 im Liter. Das Hydrosol zeigt den Tyndalleffekt, läßt im Ultramikroskop sehr zahlreiche gelbe Teilchen mit deutlicher Brownscher Bewegung erkennen, wandert im elektrischen Potentialgefälle nach der Anode, läßt sich im verdünntem Zustande unverändert durch Papier filtrieren, gibt aber, wenn es konzentriert ist, alles MnO_2 an das Papier ab. Auch beim Aufbewahren und Erhitzen neigen die Hydrosole in konzentriertem Zustande viel mehr zum Koagulieren als die verdünnten, die sich fast unbegrenzt halten. Die letzteren lassen sich sogar ausfrieren, ohne ins Gel überzugehen. Gegen Elektrolyte, sogar Kohlensäure, mit Ausnahme der Alkalien und $KMnO_4$, sind die Hydrosole sehr empfindlich, durch Gelatinezusatz werden sie ganz bedeutend stabilisiert.

Wird das Hydrosol in der Hitze eingedampft, so entsteht ein schwarzbrauner, in Wasser vollkommen unlöslicher Rückstand; im Vakuum dagegen lassen sich manchmal unter nicht näher zu ermittelnden Bedingungen teilweise oder auch ganz reversible Abdampfrückstände erhalten, die ein glänzendes, braunschwarzes Aussehen besitzen.

Elektrolytschwellenwerte sind von Spring und de Boeck[7]) für das Mangandioxydhydrosol ermittelt worden. Deiß[10]) ist hauptsächlich darauf ausgegangen, durch Elektrolytfällung ein vollkommen oxydulfreies MnO_2 zu erhalten und hat deshalb nur solche Elektrolyte verwendet, die nicht auf das Mangandioxyd reduzierend wirken. Dabei hat er die schon durch van Bemmelen[11]) bekannte Tatsache wiedergefunden, daß von dem entstehenden Gel stets ein Teil der Elektrolytbasis adsorbiert wird. Dieser Umstand hat in früherer Zeit zu der Anschauung Anlaß gegeben, daß bei Reduktion von Kaliumpermanganat oder Oxydation von Manganosalzen in neutraler oder alkalischer Lösung Salze einer Mangansäure, die sogenannten Manganite, entstehen.

Van Bemmelen hat aber durch seine Untersuchungen überzeugend nachgewiesen, daß Verbindungen bestimmter chemischer Zusammensetzung dabei nicht entstehen. Er hat zu seinen Versuchen zwei verschiedene amorphe Mangandioxyde verwendet, ein schwarzes, durch Einleiten von Chlor in eine Manganosalzlösung entstandenes, und ein rotes, nach Frémy[12]) durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumpermanganat bereitetes. Frémy gibt zwar an, daß hierbei zunächst eine violette Lösung sich bilde, ob aber eine kolloide oder wahre Lösung vorgelegen hat, ist nicht festgestellt worden, genug, daß sich daraus ein roter amorpher Niederschlag abscheidet. Das rote Mangandioxyd hat eine viel lockerere Beschaffenheit als das schwarze, mit anderen Worten: es hat eine größere Oberfläche. Demgemäß hat auch van Bemmelen festgestellt, daß es aus Lösungen sowohl Wasser als gelöste Stoffe in höherem Maße aufzunehmen imstande ist und diese auch viel schwerer wieder abgibt als das schwarze. So behält das letztere in Zimmerluft bei gewöhnlicher Temperatur auf 1 Mol MnO_2 nur $^1/_4$ Mol

H_2O, obgleich es im wasserdampfgesättigten Raume bis 2 Mol H_2O aufzunehmen imstande ist, während das rote unter gleichen Verhältnissen 2 bezw. 2,5 Mol H_2O enthält. Daraus geht zugleich hervor, daß wir in diesen Verbindungen entweder amorphe Oxyde oder auch Hydrate anzunehmen haben, deren Wassergehalt ganz von der Wasserdampftension der Umgebung abhängig ist, d. h. daß wir sie als Adsorptionsverbindungen anzusehen haben. Das Gleiche gilt auch für die Aufnahme von Salzen, Säuren und Alkalien durch die erwähnten Oxyde. Auch hier ist die aufgenommene Menge Elektrolyt abhängig von der Konzentration der Lösung im Gleichgewichtszustande, und zwar wird in den meisten Fällen aus verdünnten Lösungen relativ viel mehr von dem gelösten Stoffe aufgenommen als aus konzentrierteren. Dabei sind folgende Besonderheiten hervorzuheben: Bei Verwendung verdünnter Alkalilösungen (KOH von der Konzentration 1 : 10 abwärts) ist die Gleichgewichtskonzentration nicht zu bestimmen, da sich das Kolloid auch nach mehreren Tagen nicht absetzt; Hydroxylionen wirken also offenbar als Kolloidalisatoren dem Mangandioxyd gegenüber. Eine weitere Eigentümlichkeit ist die, daß neutrale Alkalisalze derart bei der Adsorption zersetzt werden, daß aus ihnen mehr Kation als Anion vom Kolloid aufgenommen wird; so zwar, daß die Lösung sauer wird, also der vom Kolloid mehr adsorbierte Anteil des Kations als Elektrolytbasis in diesem enthalten ist. Diese hydrolytische Spaltung tritt in um so ausgedehnterem Maße ein, ein je größeres Volumen die mit dem Mangandioxyd in Berührung gebrachten Elektrolytlösungen besitzen.

Die Adsorptionsverhältnisse sind also unter diesen Umständen recht verwickelter Natur. Es ist aber klar, daß gerade durch dieses Verhalten die Analyse des Bodenkörpers leicht eine Verbindung bestimmter Zusammensetzung, eben die sogenannten Manganite, vortäuschen konnte, und es ist ebensowenig verwunderlich, daß die Zusammensetzung solcher Manganite von den einzelnen Forschern verschieden angegeben wird, weil sie unter verschiedenen Konzentrationsverhältnissen gearbeitet haben. Dazu kommt noch, daß die durch Adsorption festgehaltenen Elektrolyte auch durch heißes Wasser nur sehr langsam und schwierig auszuwaschen sind, ein Umstand, auf den ebenfalls van Bemmelen zuerst hingewiesen hat. Dagegen lassen sie sich durch andere Elektrolyte, wenn deren Lösungen mit den genannten Adsorptionsverbindungen zusammengebracht werden, verdrängen, indem an ihrer Stelle die neu hinzugebrachten Elektrolyte absorbiert werden. Diese Substitutionserscheinungen hat auch van Bemmelen erkannt und in einigen Beispielen quantitativ untersucht.

Endlich hat van Bemmelen mit Recht angenommen, daß die Bildung solcher Adsorptionsverbindungen mit den verschiedensten Elektrolyten in engstem Zusammenhange mit den Absetzungsverhältnissen des Mangandioxydniederschlags (sowie vieler ähnlicher Stoffe) steht. Es ist oben darauf hingewiesen worden, daß bei Gegenwart von Kalilauge von einer bestimmten Konzentration an abwärts sich das rote Mangandioxyd auch in mehreren Tagen nicht absetzt, so daß eine Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen an KOH unmöglich wird. Diese Erscheinung tritt nun auch bei allen anderen Elektrolyten auf: wäscht man den Niederschlag nur lange genug aus, so verteilt er sich schließlich mehr oder weniger vollkommen in dem Waschwasser; das rote MnO_2 bildet dabei eine braune Flüssigkeit, die wie eine Lösung aussieht. Die erhaltenen trüben Flüssigkeiten gehen unverändert durch Filter hindurch, scheiden aber sofort ihren Mangandioxydgehalt

nach Zusatz geringer Elektrolytmengen wieder ab. Durch erneutes Auswaschen läßt sich die beschriebene Erscheinung beliebig wiederholen. Van Bemmelen weist darauf hin, daß sich das Mangandioxyd in dieser Hinsicht ganz wie Ton verhält und daß von verschiedenen Elektrolyten verschiedene Mengen notwendig sind, um gerade eben Flockung einer solchen beständigen Suspension herbeizuführen. Das ist ja auch später immer wieder und an den verschiedensten Hydrosolen bestätigt worden.

Schon die erwähnte Trillatsche[4]) Methode zeigt, daß bei Anwesenheit von Schutzkolloiden auch durch Oxydation von Manganosalzen Hydrosole des Mangandioxyds gebildet werden können. Deiß[10]) ist diesem Gedanken weiter nachgegangen und hat gefunden, daß auch eine ganze Reihe von positiv geladenen Oxydhydrosolen, vorausgesetzt, daß sie nur gegen das Mangandioxyd in starkem Überschusse vorhanden sind, ausgesprochene Schutzwirkung ausüben, d. h. die Bildung des Mangandioxydgels verhindern. So kann man bei Gegenwart einer neutralisierten, also stark ferrioxydhydrosolhaltigen Eisenchloridlösung Manganosalz mit Kaliumpermanganat in ein dunkelbraunrotes Hydrosol überführen, ebenso kann man Ferrochloridlösung mit Kaliumpermanganatlösung oxydieren, ohne daß ein Niederschlag entsteht, wenn man nicht zu hohe Elektrolytkonzentrationen anwendet. Ähnlich wie neutralisierte Ferrichloridlösung, sogar noch besser schützend, wirkt eine stark mit kohlensaurem Alkali versetzte Aluminiumchloridlösung. Alle diese braunen Flüssigkeiten scheiden erst auf Zusatz eines stark basischen Mittels, z. B. $BaCO_3$, ZnO oder durch Natriumsulfat oder -acetat und Erwärmen das Gel ab. Deiß schlägt vor, hierauf eine quantitative Bestimmung von Manganosalzen aufzubauen. In anderen Fällen hat Deiß bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf verschiedene Salze wie Manganosalze, Chromalaun, Kobaltosalze (im ersten Falle in der Kälte, in den beiden anderen beim Erwärmen) eine Spiegelbildung beobachten können, die ohne Zweifel ihre Ursache in der vorübergehenden Entstehung eines Mangandioxydhydrosols hat.

Die von Marck[5]) untersuchten katalytischen Eigenschaften des Mangandioxydhydrosols dem Wasserstoffperoxyd gegenüber seien im folgenden kurz zusammengestellt. Zunächst ist Wasserstoffperoxyd imstande, Mangandioxyd ohne Sauerstoffentwicklung zu einem farblosen Salze zu lösen; es kann bei gewöhnlicher Temperatur relativ um so mehr davon aufnehmen, je verdünnter die H_2O_2-Lösung ist. Die Zersetzung beginnt erst dann, und zwar unter stürmischer Sauerstoffentwicklung, wenn der Lösung noch mehr Hydrosol oder Alkali zugesetzt wird. Selbst Mangandioxydgel löst sich bei tiefer Temperatur in 30 prozentigem H_2O_2 in ziemlicher Menge auf, und erst bei Zimmertemperatur zersetzt sich diese Lösung unter lebhafter Sauerstoffentwicklung. Daß in diesen farblosen Lösungen ein Mangansalz, und zwar wahrscheinlich Manganosalz, enthalten ist, hat Marck dadurch nachgewiesen, daß die Leitfähigkeit des H_2O_2 mit steigender Menge des zugesetzten Mangandioxydkolloids eine stufenweise Steigerung erfährt. Die Reaktion der katalytischen H_2O_2-Zersetzung durch das MnO_2-Hydrosol ist annähernd erster Ordnung, doch steigt in den meisten Fällen die Konstante mit fortschreitender Zersetzung des H_2O_2 an. In alkalischer Lösung steigt mit fallender OH'-Konzentration die Zersetzungsgeschwindigkeit bis zu einem Maximum an, um dann wieder abzunehmen. Es ist dies eine Erscheinung, die ebenfalls bei allen Wasserstoffperoxydkatalysen durch kolloide Metalle von Bredig und seinen Schülern beobachtet worden und ein Kennzeichen sämtlicher katalytisch wirksamer,

negativ geladener Hydrosole ist. Diese sind offenbar bei ganz bestimmter, für jedes Hydrosol verschiedener OH'-Konzentration deshalb am beständigsten, weil dort ihre größte Oberflächenentwickelung liegt, die naturgemäß auch mit der größten katalytischen Wirksamkeit zusammenfallen muß. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion wurde von Marck von derselben Größenordnung wie der anderer chemischer Reaktionen gefunden. Sehr lange dauerndes Kochen des Hydrosols zerstört es unter Gelbildung, dagegen erhöht kurzes (halbstündige) Erhitzen zum Sieden seine katalytische Wirksamkeit. Auch ein Zusatz von Gelatine, die wie alle negativen Hydrosole auch das des Mangandioxyds beständiger macht und gegen gelbildende Einwirkungen schützt, scheint die katalytischen Eigenschaften des Hydrosols ein wenig zu erhöhen, die wiederum durch längeres Erhitzen eine Steigerung erfahren. Stoffe, die die Platinkatalyse des Wasserstoffperoxyds und ähnliche Katalysen energisch vergiften, haben in gleicher Konzentration ($^1/_{4000}$ molar) keine vergiftende Wirkung auf die Mangandioxydkatalyse, das sind H_2S, Hydroxylamin, $Hg(CON)_2$, KCN, ferner CO und Jod in gesättigter, $HgCl_2$ in $^1/_{400\,000}$ molarer Lösung. Dagegen wirken Phosphor, seine Oxydationsprodukte und Natriumphosphat hemmend, $HgCl_2$ und KF in $^1/_{4000}$ molarer Lösung beschleunigend. Auch die Reduktion von $HgCl_2$ durch H_2O_2 wird durch Gegenwart des Mangandioxydhydrosols katalytisch beschleunigt.

Literatur.

1) Kužel, D. R. P. 197379, 1908.
2) The Svedberg, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 1705, 1906; Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. K. Svenska Vetenskapsakad. Stockholm **2**, Nr. 21, 1906.
3) Lobry de Bruyn, Ztschr. physik. Chem. **29**, 562, 1898; Rec. d. trav. chim. des Pays-Bas **19**, 236, 1900.
3a) Kalle & Co., D. R. P. 180729, 1901.
4) Trillat, Compt. rend. **138**, 274, 1904; Bull. soc. chim. [3] **31**, 811, 1904.
5) Marck, Dissertation, Heidelberg 1907; Bredig und Marck, Van Bemmelen-Gedenkboek S. 342, 1910.
6) Gorgeu, Ann. chim. phys. [3], **66**, 155, 1862.
7) Spring und de Boeck, Bull. soc. chim. [2] **48**, 170, 1887.
8) Gorgeu, Compt. rend. **110**, 960, 1890.
9) Swiontkowski, Ann. Chem. **141**, 205, 1867.
10) Deiß, Koll.-Ztschr. **6**, 69, 1910.
11) van Bemmelen, Journ. prakt. Chem. [2], **23**, 341 und 379, 1881.
12) Frémy, Compt. rend. **82**, 475 und 1231, 1876.

Abgeschlossen Ende 1912.

A. Lottermoser.

Nachträge.

Fluor.

Fluorwasserstoff. (Zu S. 32). Für die spezifische Wärme wässeriger Flußsäurelösungen bei 18° fand O. Mulert (Zeitschr. anorg. Chem. **75**, 198, 1912) folgende Werte:

Konzentration		Spezifische Wärme
Gewichts-Proz. HF	Mol/l	
5,00	2,5	0,947
7,51	3,7	0,925
13,26	6,1	0,875
20,00	10,0	0,840
25,92	12,9	0,798

Die spezifische Wärme der Flußsäurelösungen ist, namentlich bei höheren Konzentrationen, ganz erheblich größer als diejenige äquivalenter Lösungen anderer Mineralsäuren. Dies dürfte mit der bei steigender Temperatur zunehmenden Aufspaltung des Hydrofluorid-Ions in Zusammenhang stehen.

Chlor.

Laboratoriumsverfahren zur Darstellung von Chlorgas. (Zu S. 81.) Entgegen älteren Angaben ist das bei der Einwirkung von Salzsäure auf Permanganat erhaltene Chlor nach L. Wöhler und Streicher (Berichte Deutsch. Chem. Ges. **46**, 1591, 1913) keineswegs frei von Sauerstoff. Dagegen gewinnt man reines Chlorgas, wenn man gefälltes Mangandioxydhydrat (86prozentig, von Merck) mit konzentrierter Salzsäure übergießt; der Gasstrom läßt sich durch gelindes Erwärmen gut regeln.

Flüssiger Chlorwasserstoff als Lösungsmittel. (Zu S. 122.) Verhältnismäßig sehr gut leitende Lösungen sind nach Archibald (Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 584, 1912) die Auflösungen der einfachen Alkohole und des Resorcins in flüssigem Chlorwasserstoff. Die Molekularleitfähigkeiten (in reziproken Ohm) betragen bei —89° für die Verdünnungen v Liter/Mol:

v	Methylalkohol	Äthylalkohol	Butylalkohol	Resorcin
50,0	—	0,0191	—	—
35,0	0,0540	0,0185	—	—
30,0	0,0500	—	—	—
25,0	0,0452	0,0182	—	—
20,0	0,0420	—	—	—
15,0	0,0398	0,0183	—	2,852
10,0	0,0405	0,0190	0,0155	3,100
7,50	0,0435	0,0200	—	3,281
5,00	0,0502	0,0215	0,0180	3,670
2,50	0,0906	0,0271	0,0235	4,050
2,00	0,1260	0,0367	0,0275	4,140
1,50	0,1785	0,0479	0,0365	4,200
1,00	0,392	0,1055	0,0630	4,100
0,750	0,640	0,2060	0,1245	3,640
0,500	1,172	0,503	0,2920	2,910
0,250	1,624	0,955	0,465	—
0,150	1,470	1,048	0,261	—
0,1	1,060	0,704	—	—

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in der Nähe von -89^0:

Methylalkohol

v = 2,91	1,21 %
1,06	2,68

Äthylalkohol

v = 4,66	3,9 %
0,591	4,0

Butylalkohol.

v = 4,66	5,23 %
0,574	6,5

Resorcin.

v = 137	−1,3 %
0,29	0,00
0,538	+1,3

Der eigenartige Verlauf der Molarleitfähigkeit — in sämtlichen Fällen tritt bei höheren Konzentrationen ein Maximum auf — wird von Archibald durch den Einfluß der Viskosität und die Bildung von Solvaten in der Lösung gedeutet.

Chlorwasserstoff. Ionisationsgrad der wässerigen Lösung. (Zu S. 143) A. A. Noyes und Falk (Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 485, 1912) vergleichen die Werte für den Ionisationsgrad verdünnter Salzsäurelösungen, die sich aus der Gefrierpunktserniedrigung und aus der Leitfähigkeit ergeben:

	0,005	0,010	0,020	0,050	Mol/l
γ nach Gefrierpunkt	99,1	97,5	95,7	93,3	Proz.
γ „ Leitfähigkeit	98,1	97,2	96,2	94,2	„

Die zugrunde gelegten Leitfähigkeitswerte sind für den Einfluß der Viskosität korrigiert (A. A. Noyes und Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 454, 1912). Bezüglich der Auswahl der kryoskopischen Werte vgl. A. A. Noyes und Falk (Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1011, 1910).

Chlorwasserstoff in nichtwässerigen Lösungsmitteln. (Zu S. 145) Die Partialdrucke des Chlorwasserstoffs in alkoholischen Lösungen wurden von W. J. Jones, Lapworth und Lingford (Journ. Chem. Soc. **103**, 252, 1913) für 25° bestimmt. An wasserfreien Lösungen ergab sich:

Mol HCl in 1 l Lösung	Dichte d_4^{25}	Partialdruck HCl mm Hg
3,188	0,86405	4,69
2,390	—	2,62
1,168	0,81716	0,81
0,751	—	0,42
0,275	0,79049	0,11

Zusatz geringer Mengen von Wasser zum Alkohol setzt die Partialdrucke des Chlorwasserstoffs erheblich herab:

Mol H_2O in 1 l Lösung	Mol HCl in 1 l Lösung	Partialdruck HCl mm Hg
0,000	3,188	4,69
0,529	3,181	4,29
1,132	3,191	3,90
1,891	3,188	3,13
2,452	3,195	2,58

Ähnliches ergab sich bei anderen HCl-Konzentrationen.

Über den Einfluß des Wassers auf das Potential der Wasserstoffelektrode in alkoholischen HCl-Lösungen vgl. Hardman und Lapworth (Journ. Chem. Soc. **99**, 2242, 1911). Es wurden bei 25° Ketten vom Typus



H_2, + | x molar HCl in trockenem Alkohol | x molar HCl in wasserhaltigem Alkohol | , H_2 —

gemessen. Der Wasserzusatz macht das Potential der H_2-Elektrode negativer; dies deutet auf eine Verringerung der H-Ionenkonzentration durch das Wasser hin.

(Zu S. 147) Die Überführungszahl des Cl′-Ions in Lösungen von HCl in absolutem Alkohol fanden Hardman und Lapworth (Journ. Chem. Soc. **101**, 2249, 1912) nach Messungen an Konzentrationsketten zu 0,35 bis 0,21, im Mittel zu etwa 0,25.

Chlorsäure. (Zu S. 177) Für die Dichte, spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ und Molarleitfähigkeit Λ wässeriger Chlorsäurelösungen bei 18° fand A. Heydweiller (Ann. Phys. [4] **37**, 739, 1912) folgende Werte:

Konzentration Mol/l	$\varkappa \cdot 10^3$	Λ	Ionisationsgrad γ ($\Lambda_0 = 370$)	d_{18}^{18}
0,0817	28,31	346,3	0,936	1,00400
0,1635	55,27	338,1	0,914	1,00802
0,4105	132,2	322,0	0,870	1,02011
0,821	246,9	300,7	0,813	1,04003
1,642	431,0	262,5	0,709	1,0795
3,284	640,4	195,0	0,527	1,1583

Salze der Chlorsäure. (Zu S. 181) Die große Reaktionsträgheit, welche die Chlorate im allgemeinen in neutraler oder schwach saurer Lösung

aufweisen, wird nach K. A. Hofmann (Berichte Deutsch. Chem. Ges. **45**, 3329, 1912) in zahlreichen Fällen durch die katalytische Wirksamkeit geringer Mengen von Osmiumtetroxyd behoben. Während die Oxydationswirkungen stark saurer Chloratlösungen stets von Chlorierungen des Reduktionsmittels begleitet werden, verlaufen die durch Osmiumtetroxyd vermittelten Einwirkungen neutraler oder schwach saurer Chloratlösungen als reine Oxydationsreaktionen, bei denen das Chlorat unter Sauerstoffabgabe glatt in Chlorid übergeht. Diese Oxydationsmethode ist sehr mannigfacher Anwendung fähig. So wurden arsenige Säure, unterphosphorige Säure, Kohle, Ruß, Brodie-Graphit, Metalle, Metallsulfide und überaus zahlreiche organische Verbindungen durch Chlorat in Anwesenheit von Osmiumtetroxyd in sehr bequemer Weise oxydiert. Die sauerstoffübertragende Wirkung des Osmiumtetroxyds beruht wahrscheinlich auf der intermediären Bildung einer Additionsverbindung von Chlorat und Osmiumtetroxyd. (K. A. Hofmann, O. Ehrhart und O. Schneider, Berichte Deutsch. Chem. Ges. **46**, 1657, 1913.)

Brom.

Bromwasserstoffsäure. (Zu S. 285) Für die Dichte, spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ und Molarleitfähigkeit wässeriger Bromwasserstofflösungen bei 18° fand A. Heydweiller (Ann. Phys. [4] **37**, 739, 1912) folgende Werte:

Konzentration Mol/l	$\varkappa \cdot 10^3$	Λ	Ionisationsgrad γ ($\Lambda_0 = 380{,}5$)	d_{18}^{18}
0,0998	35,50	355,7	0,935	1,00565
0,2000	69,45	348,2	0,915	1,01129
0,5030	165,5	328,9	0,865	1,02834
1,006	302,9	301,1	0,791	1,05645
2,016	510,1	253,2	0,665	1,1129
3,877	707,0	182,3	0,480	1,2169
6,473	733,5	113,3	0,298	1,3620

Berichtigungen.

Seite 90, Zeile 7 von oben, statt „Krafft" lies „Friedel und Crafts".
„ 340, „ 11 „ „ statt „Smith" lies „Smyth".
„ 353, „ 16 „ unten, statt „Rieso" lies „Rieß".
„ 395, „ 22 „ oben, statt „HSe_2" lies „H_2Se".
„ 404, in der Tabelle für den Dampfdruck von festem HJ fehlen vor den Temperaturangaben die Minus-Zeichen.
Seite 614, Zeile 3 von unten, statt „Iriedelit" lies „Friedelit".

Sachregister.

Druck von August Pries in Leipzig.